Lorena Couto Conrado

Utilização de alumínio reciclado obtido por moagem de alta energia como pigmento em tinta com base epóxi

SALVADOR/BA

2016

Lorena Couto Conrado

Utilização de alumínio reciclado obtido por moagem de alta energia como pigmento em tinta com base epóxi

Trabalho de Conclusão de Curso exigido como requisito obrigatório para a obtenção de título em Bacharel em Engenharia Industrial Mecânica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia.

Orientador: Rodrigo Estevam Coelho, D. Sc.

SALVADOR/BA

2016

INSTITUTO FEDERAL DE
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
BAHIA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do título de bacharel em Engenharia Industrial Mecânica pela comissão examinadora:

_____

Prof. Rodrigo Estevam Coelho, D. Sc.
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia

_____

Prof. Raimundo Jorge Santos Paranhos, D. Sc.
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia

_____

Prof. Mirtânia Antunes Leão, D. Sc.
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia

Salvador/BA, 11 de Outubro de 2016

_____

Presidente da Comissão Examinadora

Dedico esse trabalho a toda minha família, em especial,

á minha mãe e aos meus pais do coração, Neivaldo e Nelson.

AGRADECIMENTOS

A Deus e minha família.

Ao Instituto Federal da Bahia pelo suporte e infraestrutura cedida.

Ao Professor Dr. Rodrigo Estevam Coelho pelos grandes conhecimentos transmitidos, incentivo, sugestões, disponibilidade e confiança.

Ao professor Dr. Raimundo Paranhos por promover a parceria com o laboratório da Tecnogres e á Professora Dra. Mirtânia Leão por aceitar o convite para examinar o presente trabalho.

Aos queridos e grandes amigos do Laboratório de Caracterização de Materiais, Camila Aguiar, Cristiane Oliveira, Gilmar Gomes e Erick Silva.

Á técnica e amiga Carina Soares, pela amizade, carinho, preocupação, conselhos e disponibilidade para que eu tivesse sempre os materiais e equipamentos á minha disposição.

Aos amigos conquistados na faculdade Juçara Ribeiro, Geane Santos, Tiago Argolo, Renata Sotero e Sherazade Lira.

Ao chefe e colega de trabalho Victor Passos pelos conselhos e sugestões que foram de grande valia para o desenvolvimento do trabalho.

A empresa Tecnogres por ceder equipamentos que auxiliaram e enriqueceram o conteúdo e desenvolvimento do trabalho

Ao inspetor de pintura Wellison David pela atenção e tempo dispensado nos ensaios realizados.

Aos queridos funcionários, Dona Lícia, Maria e Adailton do Departamento de Tecnologia Mecânica e Materiais – DTMM.

Utilização de alumínio reciclado obtido por moagem de alta energia como pigmento em tinta com base epóxi

Lorena Couto Conrado

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estudar a viabilidade da transformação de latas de alumínio reciclável em pigmento metálico de tinta epóxi. Para adquirir o pó, as latas foram inicialmente cortadas em pequenos pedaços de 5 a 10 mm e, em seguida, submetidos a uma primeira moagem. Foi utilizado um moinho atritor de alta energia do tipo horizontal, num tempo de 2 horas a 1200rpm. Para obtenção do pigmento metálico com morfologia adequada, foram feitas quatro novas moagens para obter 3 diferentes condições com tempos de 60 minutos para cada moagem feita. Após as moagens os pigmentos foram peneirados em malhas de 200 *mesh*. A partir dos pigmentos obtidos foi feito a formulação da tinta conforme literatura. A morfologia dos pigmentos de alumínio foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e sua cristalinidade por Difração de raios-X. Para verificar as temperaturas de ocorrência de degradação e resistência à chama das tintas, no estado líquido, foram feitas análises termogravimétricas. O revestimento (tinta aplicada ao substrato de aço carbono) foi caracterizado quanto ao brilho, resistência a imersão em água destilada, imagens no MEV e medidas de espessuras de película úmida e seca. Os resultados apresentaram características típicas das tintas obtidas comercialmente, sendo uma importante contribuição para ampliar ainda mais o campo de aplicação dos materiais recicláveis.

Palavras-chaves: Moagem de Alta Energia, Reciclagem de Alumínio, Fabricação de Tinta Epóxi.

Application of recycled aluminum obtained by mechanical alloying as a pigment in epoxy ink

Lorena Couto Conrado

ABSTRACT

The objective of this paper is to study the viability of recyclable aluminum cans transformations in pigment epoxy paint. To obtain the initial powder, the cans were cut with dimensions between 5 and 10mm and then subjected to high-energy milling during 2 hours at 1200rpm. From the initial powder were made four new grindings in order to obtain 3 differents conditions For obtain metallic pigment with proper morphology, all of grindings were made during 60 minutes and then the powder were sieved at 200 mesh. The paint formulation was based on literature review. The morphology of aluminum pigments was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and the crystallinity by diffraction X-rays. To verify the temperature which occurred degradation of the ink were made thermogravimetric analysis. The coating (paint applied by the carbon steel substrate) was analyzed by SEM and characterizes according to the brightness, immersion in distilled water resistance and wet film thickness measurements and dried. The results showed typical characteristics of commercially available ink which means an important contribution to expand the application field of recyclable materials.

Keyword: High energy ball milling, recycled aluminum, ink manufacturing epoxy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Principais constituintes de uma tinta. 17
Figura 2: MEV partículas de pigmento de alumínio em uso comercial. 24
Figura 3:Representação esquemática ataque de agentes corrosivos em (a) Revestimentos nodulares e (b) Revestimentos lamelares. 24
Figura 4:Representação esquemática de um filme seco com PVC ca. 80 %. 27
Figura 5: - Representação esquemática de um filme seco com PVC ca. 45%. 27
Figura 6:- Representação esquemática de um filme seco com PVC ca. 20% 28
Figura 7:Comparação entre perfis de rugosidade 33
Figura 8: Metodologia utilizada para obtenção dos pigmentos 38
Figura 9: Corte das latas de sucata para preparação do pigmento. 38
Figura 10: Moinho horizontal, rotação máxima 1200rpm. 39
Figura 11: Material para ensaio de absorção em óleo ASTM D 281 – 84. (A) Micropipeta; (B) Óleo de linhaça e (C) Balança de precisão 40
Figura 12: Fluxograma do processo de fabricação das tintas 41
Figura 13: Sistema de dispersão e mistura utilizado 42
Figura 14: Dispersor Cowless utilizado 43
Figura 15 Disposição do Cowless no interior do frasco de dispersão 44
Figura 16: Viscosímetro Copo Ford utilizado 45
Figura 17: Viscosímetro Brookfield utilizado 46
Figura 18:Medidor de brilho Gloss meter ETB0686 utilizado 46
Figura 19: Ensaio de medida de película úmida realizado 47
Figura 20: Ensaio medida de película seca 48
Figura 21: Morfologia do pó de alumínio. Moagem a 1200 rpm por 2 horas 49
Figura 22: Morfologia do pó de alumínio. Condição I 50
Figura 23:Morfologia do pó de alumínio. Condição II 50
Figura 24: Morfologia do pó de alumínio. Condição III 51
Figura 25: Difratograma de raios X - Óxido de titânio 52
Figura 26: Difratograma de raios X - Caulim 53
Figura 27:Ensaio de rugosidade com rugosímetro analógico. 54

Figura 28: Curvas Termogravimétricas 55
Figura 29: Curvas DTG 56
Figura 30: Tabela de conversão viscosímetro Brookfield 57
Figura 31: Substrato jateado ao metal branco sem revestimento. 58
Figura 32: MEV substrato jateado com revestimento sob Condição I 59
Figura 33: MEV substrato não jateado com revestimento sob Condição I 59
Figura 34: MEV substrato jateado com revestimento sob Condição II 60
Figura 35: MEV substrato não jateado com revestimento sob Condição II 60
Figura 36: MEV substrato jateado com revestimento sob Condição III 61
Figura 37: MEV substrato não jateado com revestimento sob Condição III 61
Figura 38:Resultado ensaio de imersão em água destilada substrato com preparação superficial manual 65
Figura 39: Resultado ensaio de imersão em água destilada substrato jateado 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de tintas de acordo com o processo de cura 16
Tabela 2: Índice de refração de pigmentos brancos 22
Tabela 3: Tipo de brilho em função do PVC 26
Tabela 4: Valores de R para diferentes tintas 30
Tabela 5: Formulação das tintas 41
Tabela 6: Resultado do Teste de Absorção em Óleo - ASTM D 281-84 54
Tabela 7: Resultado viscosidade Brookfield 57
Tabela 8: Resultado do brilho especular obtido para todas as condições em UB (Unidade de Brilho) 63
Tabela 9: Resultado medidas de película úmida (μm) 63
Tabela 10: Resultado medidas de película seca (μm) 64

SUMÁRIO

1. Introdução 12
1.1 Objetivos 13
1.1.1 Objetivo Geral 13
1.1.2 Objetivo Específico 13
1.2 Justificativa 14
CAPÍTULO I 15
2 REVISÃO DA LITERATURA 15
2.1. Tintas e Revestimentos 15
2.2. Principais Constituintes de uma tinta 16
2.2.1. Solvente 17
2.2.2. Resinas 18
2.2.2.1. Resina Epóxi 19
2.2.3. Aditivo 20
2.2.4. Pigmento 21
2.2.4.1. Dióxido de titânio 22
2.2.4.2. Alumínio 23
2.2.5. Carga 25
2.3. FORMULAÇÃO DE TINTAS 25
2.4. Concentração Volumétrica de Pigmentos (PVC) 26
2.5. Concentração de Pigmento em Volume Crítico (CPVC) 28
2.6. PVC e CPVC 29
2.7. PROCESSO DE FABRICAÇÃO 30
2.7.1. Pré-mistura 30
2.7.2. Dispersão 31
2.7.3. Completagem 31
2.8. PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE 32
2.9. Lixamento 32
2.10. Jateamento 32
2.11.CARACTERIZAÇÃO DE TINTAS E REVESTIMENTO 33

2.11.1.Medida de espessura de película seca 33
2.11.2.Viscosidade 34
2.11.3.Brilho especular 34
2.11.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 35
2.11.5. Termogravimetria (TG) 35
CAPÍTULO II 36
3. METODOLOGIA 36
3.1. Corpos de prova 36
3.2. Preparação e caracterização dos pigmentos e carga 36
3.3. Resina Epóxi 40
3.4. Formulação 40
3.5. Processo de fabricação 41
3.6. Equipamentos 42
3.6.1. Sistema de dispersão e mistura 42
3.6.2. Dispersor Cowless 43
3.7. Aplicação da tinta 44
3.8. Caracterização 45
3.8.1. Viscosidade 45
3.8.2. Brilho especular 46
3.8.3. Medida de espessura de película úmida e seca 47
CAPÍTULO III 49
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 49
4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura - Morfologia dos pós de alumínio 49
4.2. Difratometria de Raios X 52
4.3. Teste de absorção em óleo 53
4.4. Rugosidade da superfície jateada 54
4.5. Análise Termogravimétrica 55
4.6. Viscosidade 57
4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura – Substrato 58
4.8. Brilho especular 62
4.9. Medida de espessura de película seca e úmida 63
4.10. Resistência a imersão em água destilada 65

CAPÍTULO IV 67

5. CONCLUSÕES 67

CAPÍTULO V 69

3 BIBLIOGRAFIA 69

1 Introdução

O processo de corrosão causa grandes prejuízos nos diversos setores da atividade humana trazendo uma série de consequências, em que as mais pronunciadas são a redução da vida útil de equipamentos, gastos com manutenção, perdas de estruturas metálicas e o risco de acidentes com possíveis perdas humanas (ARAÚJO, 2005).

Segundo Rosarola Dotto, uma das principais pesquisadoras voltada para o estudo do ataque por íons cloreto no Brasil, as obras públicas, principalmente pontes e viadutos, são as mais expostas à patologia a ponto de os gastos governamentais para recuperar estruturas danificadas chegar ao valor de R$ 800 milhões por ano (DOTTO, 2012).

Os revestimentos orgânicos, mais especificamente as tintas, são comumente utilizados para proteção de metais e ligas contra a corrosão. A utilização de tintas com propriedades anticorrosivas é um dos métodos mais comuns de proteção do metal. A tinta atua como uma barreira física impedindo que agentes agressivos entrem em contato direto com o substrato. Devido à sua fácil aplicação, relativo baixo custo e eficácia, estes revestimentos são utilizados para combater a corrosão sob diferentes condições: Exposição atmosférica, estruturas enterradas , estruturas submersas entre outras (VEJA, 2011; ARAÚJO, 2005).

As tintas e revestimentos desempenham um papel indispensável no mundo moderno e revestem virtualmente tudo o que usamos, desde eletrodomésticos, edifícios, carros, barcos, aviões, computadores a micro-chips e circuitos-impressos. Ao longo das décadas, as formulações das tintas tornaram-se cada vez mais complexas e, hoje, os revestimentos não só protegem e embelezam os substratos como também conferem propriedades funcionais: antiderrapantes, isoladoras, condutoras, refletoras, etc. (CARRANQUINHA, 2011).

Os pigmentos de dióxido de titânio têm grande aplicação na produção de tintas e vernizes, aproximadamente 95% do total produzido (SANTOS, 2010) devido ao elevado grau de refração à luz, opacidade e capacidade de ocultação de imperfeições existentes nas superfícies onde são aplicadas, além de sua inércia química e toxidade nula. Dentre os pigmentos metálicos, o alumínio é um dos mais utilizados na fabricação de tintas, principalmente daquelas destinadas à proteção anticorrosiva de superfícies metálicas.

Atualmente existe um crescente interesse no desenvolvimento de tecnologias novas , eficientes e limpas quanto á proteção ambiental (HOLMBERG *et al.*, 2007). Neste sentido a reciclagem surge como uma proposta interesante na elaboração de novos materiais. Produtos de alumínio são ideais para reciclagem porque é muito mais barato reaproveitá-los do que sintetizar a partir do minério de bauxita. A reciclagem requer menos de 5% da energia usada na sintetização. Essa é uma das grandes vantagens do alumínio, depois de utilizado pode ser reaplicado em diferentes segmentos, gerando ganhos para todo o ciclo.

Este trabalho trata do estudo e formulação de tintas com base epoxídica utilizando como pigmentos dióxido de titânio e alumínio oriundo de sucatas obtido por moagem de alta energia, sendo as tintas especialmente elaboradas para realização deste estudo. Para a caracterização dos pigmentos utilizou-se Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios-X. A tinta foi qualificada quanto a sua viscosidade, recorrendo ao viscosímetro para a caracterização. Análises quanto ao tempo e temperatura de degradação da tinta foram feitas a partir do resultado do ensaio de Termogravimetria. O revestimento, tinta aplicada no substrato, foi caracterizado quanto a espessura da película úmida e seca, quanto ao brilho utilizando-se um medidor de brilho digital, análises no MEV e resistência a imersão em água destilada.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Elaboração e caracterização de tinta com base epoxídica utilizando como pigmento alumínio de sucata obtido por moagem de alta energia e dióxido de titânio.

1.1.2 Objetivo Específico

I. Obtenção de pigmentos metálicos por moagem de alta energia partindo de latas de alumínio;
II. Caracterização dos pigmentos obtidos;

III. Formulação de uma tinta com a utilização do pigmento oriundo de reciclagem;
IV. Caracterização da tinta obtida quanto as suas propriedades mecânica, química e reológica.

1.2 Justificativa

Atualmente há uma grande preocupação voltada para o desenvolvimento de novas tecnologias que agreguem, simultaneamente, boas práticas ambientais com eficiência técnica. A presente monografia apresenta uma ideia direcionada a essas buscas. Esta pesquisa possui notável relevância uma vez que tem a proposta de unir a reciclagem do alumínio que é uma atividade que gera ganhos para todo o ciclo, envolvendo todas as classes, desde grandes fábricas a um catador de latas, e a produção de uma tinta, sendo esta utilizada na proteção anticorrosiva pelos seus aspectos funcionais e também devido ao relativo baixo custo.

Capítulo I

2 Revisão da Literatura

2.1. Tintas e Revestimentos

As tintas apresentam-se sob a forma de líquido ou pó e são aplicadas em superfícies por diferentes métodos e equipamentos, em camadas de diferentes espessuras, formando um filme aderente à superfície. Considera-se o termo tinta quando refere-se a um material pigmentado, e revestimento quando trata-se da tinta aplicada no substrato (CARRANQUINHA, 2011). Os revestimentos podem ser classificados como compostos orgânicos, inorgânicos e metálicos:

I. Revestimentos orgânicos: Não produzem grandes modificações superficiais no substrato e um dos grandes atrativos em sua utilização é o seu baixo custo. O objetivo em sua aplicação é comportar-se por diferentes mecanismos como uma barreira isolante entre o substrato e o meio, minimizando e retardando a deterioração causada pelo meio no qual o substrato está exposto.

II. Revestimentos inorgânicos: São produzidos principalmente por reações químicas, estão inclusos nesta classificação aqueles obtidos por anodização e eletrodeposição. Alguns desses revestimentos tem a propriedade de ligar-se quimicamente com a superfície do substrato ao qual foram depositados.

III. Revestimentos metálicos: Geralmente modificam as propriedades superficiais do material ao qual foram depositados com o propósito de melhorar a resistência á corrosão da superfície por diferentes mecanismos. Podem atuar da seguinte maneira: 1) Revestimento mais nobre que o substrato e 2) Revestimento atua como ânodo, neste caso o substrato é mais ativo que o revestimento, viabilizando a proteção catódica (VEJA, 2011)

As propriedades de uma tinta são determinadas através de duas particularidades: antes e depois da aplicação. Antes, são caracterizadas pelas suas propriedades reológicas,

nomeadamente as viscosidades e processos de filmificação. Depois, são caracterizadas por intermédio da determinação de propriedades de revestimento como brilho, elasticidade, dureza e aderência. Os parâmetros para a escolha de uma tinta adequada a determinada aplicação dependem da viscosidade, condutividade elétrica e comportamento de secagem (CARRANQUINHA, 2011).

As tintas podem ser classificadas de diferentes formas. Uma possível classificação baseia-se no mecanismo de formação do filme protetor e secagem ou processo de cura. A Tabela 1 descreve essa classificação. Na indústria a distinção é normalmente feita segundo o tipo de resina utilizada (alquídicas, epoxídicas, vinílicas, etc.). Pode-se ainda classifica-las em relação a natureza da base, aquosa ou base solvente (LOPES, 2009).

Tabela 1: Classificação de tintas de acordo com o processo de cura

Aspecto a analisar	**Classificação das tintas**	**Descrição**
Formação de filme	Tinta de secagem física	A formação do filme ocorre devido á evaporação do solvente
	Tinta de cura química	A formação do filme ocorre á medida que se dá a reação química entre os componentes da tinta e a umidade do ar

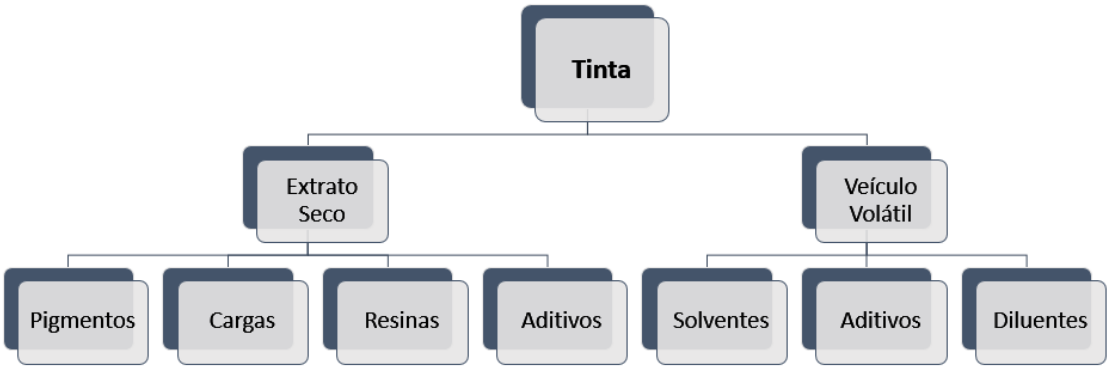
Fonte: (LOPES, 2009)

2.2. Principais Constituintes de uma tinta

A tinta plástica é formada por quatro constituintes primários: solvente, resina ou ligante, pigmentos e aditivos. Além destes principais constituintes, tem-se também as cargas que possuem importante relevância na formulação das tintas.

A parte líquida é composta principalmente por água, no caso do revestimento de base aquosa, ou solventes orgânicos, no caso do revestimento de base solvente, e tem como função tornar a mistura suficientemente fluida para a sua aplicação em filme. A parte sólida é constituída essencialmente por pigmentos, que são partículas sólidas finamente divididas e insolúveis no veículo fixo, nas cargas e no ligante, este por sua vez é o componente que forma a película aderente ao substrato e contém em seu interior todos os demais componentes da tinta. Sua função é formar uma película contínua e impermeável que cumpra com as funções de evitar o contato entre o substrato e os agentes corrosivos do meio ambiente (FERNANDES, 2008).

Figura 1- Principais constituintes de uma tinta.



Fonte: (VICENTE, 2014)

2.2.1.Solvente

O solvente deve ser suficientemente volátil de modo que haja uma rápida evaporação e consequentemente uma rápida filmificação. Contudo não deve ser extremamente volátil pois a filmificação deve ser uniforme. Deve, ainda, possuir baixa toxicidade e, de preferência, biodegradável (CARRANQUINHA, 2011).

O solvente é capaz de solubilizar as resinas, formando uma mistura homogênea, deve melhorar sua viscosidade, facilitando a aplicação das tintas e aumentando a aderência ao substrato. São selecionados em função da natureza da tinta e mantém os pigmentos e as resinas dispersas ou dissolvidas em um estado fluido. Após a aplicação da tinta, a porção líquida evapora de forma gradual, por meio de solventes com diferentes pontos de ebulição, controlando a evaporação, evitando assim o escorrimento da tinta e possibilitando a correção

de pequenas imperfeições, formando uma película de pigmentos estruturada com a resina. (ANGHINETTI, 2012).

Independentemente do tipo de solvente, estes apresentam propriedades idênticas, a saber, a volatilidade, o poder solvente e a estabilidade química. Deste modo, o tipo e o solvente influenciam o tempo de secagem, a formação da película e o endurecimento da tinta (NUNES, 2014).

2.2.2.Resinas

Resina é a parte não volátil da tinta, conhecida como ligante ou aglutinante, sua função é, principalmente, aderir as partículas dos pigmentos formando uma película íntegra. A formação dessa película de tinta está relacionada com o mecanismo de reações químicas do sistema polimérico, embora outros componentes, como solventes, pigmentos e aditivos tenham influência no sentido de retardar, acelerar e até inibir essas reações (ANGHINETTI, 2012).

A resina geralmente define a classe a que a tinta pertence e suas principais características, como o mecanismo de formação do filme, aderência e tempo de cura. As propriedades de resistência das tintas, o comportamento frente ao meio agressivo e as condições de uso dependem das resinas (MEDEIROS, 2010). São responsáveis pelas propriedades da película tal como flexibilidade, aderência, dureza e etc. sendo estas dependentes da natureza química do polímero constituinte da resina. (VICENTE, 2014). É por meio das características das resinas que se classificam os nomes das tintas.

Esquematicamente, podemos resumir as propriedades básicas da tinta conferidas pelo sistema de resinas da seguinte maneira:

-Aplicabilidade

-Secagem e cura

-Durabilidade

-Adesão

-Resistências químicas

-Resistência a abrasão/ riscos

-Flexibilidade e dureza (MATSUMOTO, 1997).

2.2.2.1. Resina Epóxi

As resinas epoxídicas começaram a ser produzidas em escala industrial por volta da década de 40. Sua aceitação pela indústria de revestimentos foi praticamente imediata pois as tintas formuladas com esta resina apresentaram alta resistência química a agentes corrosivos, estabilidade térmica, boa adesão a diversos substratos, elevada dureza, boa estabilidade térmica e dimensional, boas propriedades mecânicas e elétricas, e facilidade de processamento em uma ampla faixa de condições (MEDEIROS, 2010; ARAÚJO, 2005).

Dentre os polímeros, a resina epóxi tem grande destaque por suas propriedades e também por sua grande produção industrial e custo relativamente baixo. São preponderantemente do tipo bi-componente, isto é, o polímero se forma devido à reação entre a resina epoxídica e um agente de cura adequado (FERNANDES, 2008). É necessário fazê-la reagir com o agente de cura para que se inicie a reação de polimerização ou de cura, sendo transformada num polímero termoendurecível. Deve-se ter atenção a proporção de mistura entre a resina epóxi e o agente de cura, visto que a estequiometria desta reação deve ser adequada, pois uma pequena variação pode influenciar negativamente nas características do polímero final.

Dependendo da natureza química do agente de cura, o polímero final obtém propriedades diferentes e específicas (PEREIRA, 2011). Depois de misturados à resina, a nova composição tem um período de tempo limitado para sua utilização, denominado *pot-life*, que é o tempo em que se pode empregar a composição resina/agente de cura após a mistura (FERNANDES, 2008). Os agentes de cura mais utilizados são as poliamidas e aminas. O tempo de vida útil da mistura, *pot-life*, de resinas sólidas em solução com poliamidas é superior a 8 horas.

As tintas epóxis curadas com poliamidas têm um *pot-life* maior e uma velocidade de cura menor, possuem ainda uma melhor resistência à água, álcalis e umidade do que as tintas epóxis endurecidas com poliamina, porém, não se comportam bem na presença de ácidos oxidantes e ácidos orgânicos concentrados. As tintas epoxídicas curadas com aminas são mais

resistentes a produtos químicos do que aquelas curadas com amidas e possuem dureza e resistência à abrasão mais elevada (ARAÚJO, 2005).

Resinas epóxi são principalmente utilizadas em primários, tintas e vernizes para o segmento dos produtos anticorrosivos. Podem ser empregadas como tintas de fundo, intermediária e de acabamento quando se deseja alta resistência à corrosão em meios agressivos (PEREIRA, 2011).

Tintas epóxi curadas com poliaminas aromáticas, contendo pigmentos lamelares como, por exemplo, alumínio, e aplicadas em alta espessura (120-150µm), são produtos indicados para proteção anticorrosiva de superfícies ferrosas não jateadas, quando esse processo de limpeza não puder ser empregado. O mecanismo básico de atuação está na boa aderência desse revestimento ao substrato metálico e boas características de proteção por barreira, principalmente devido à presença de pigmentos lamelares (LEITINHO, 2005).

2.2.3.Aditivo

São compostos adicionados em pequenas quantidades. Em uma formulação qualquer, raramente o total de aditivos excede 5% da composição. Usualmente divididos por função e não por composição química ou forma física, os aditivos são utilizados para melhorar o processo de fabricação, de estocagem e de aplicação das tintas (MEDEIROS, 2010).

Os aditivos são utilizados também para evitar defeitos no revestimento tal como bolhas de espuma, sedimentação, etc., ou para fornecer propriedades especiais, como estabilidade aos raios UV, que não são facilmente alcançáveis pelos constituintes base. Os aditivos são parte integral na formulação de todos os tipos de tintas, e a escolha dos aditivos certos é um passo importante no desenvolvimento de uma formulação (CARRANQUINHA, 2011).

Existe uma variedade enorme de aditivos usados na indústria de tintas e vernizes, a saber: secantes, anti-sedimentantes, niveladores, anti-pele, antiespumante, etc (MATSUMOTO, 1997).

2.2.4.Pigmento

Conforme Fazenda (2005), pigmento é um material sólido, finamente dividido e insolúvel no meio. É utilizado para conferir cor, opacidade, certas características de resistência e outros efeitos. São divididos em pigmentos coloridos (conferem cor), não coloridos e anticorrosivos (conferem proteção aos metais). Podem ainda ser classificados de acordo com a sua natureza química (pigmentos inorgânicos e pigmentos orgânicos) ou de acordo com o processo de obtenção (pigmentos naturais e pigmentos sintéticos).

A seleção das propriedades do pigmento deve considerar o tipo de utilização que se pretende empregar à tinta. O tipo e dosagem de pigmento são parâmetros críticos, pois este influencia as caraterísticas da tinta. Numa tinta existem praticamente dois tipos de pigmentos, os pigmentos primários que controlam a coloração da tinta e a sua opacidade e os pigmentos funcionais que conferem determinadas propriedades ao produto final, como por exemplo os pigmentos anticorrosivos que impedem a corrosão do material pintado (LOPES, 2009).

A cor de um pigmento é fundamentalmente influenciada pela sua estrutura química e a opacidade é função do seu índice de refração (VICENTE, 2014). As propriedades ópticas dos pigmentos são de extrema importância e envolve fenômenos físicos como a absorção e a difração da luz visível. Para os pigmentos coloridos, a absorção determina a cor e, em relação aos pigmentos brancos, a difração determina a opacidade e é influenciada pelo índice de refração (FRANÇA, 2010).

Os pigmentos brancos devem ter um elevado índice de refração, ser estáveis e isentos de cor, com um tamanho de partícula adequado (*ca.* 20 nm), e devem também ser sólidos e insolúveis em água. Estes são incorporados em quase todas as tintas, de forma a ajustar a cor final e opacidade . O dióxido de titânio, TiO_2, que é o pigmento branco mais usado na indústria, não é tóxico e é estável, possuindo tamanho de partícula adequado, conferindo um alto valor de brilho (CARRANQUINHA, 2011). O TiO_2 está disponível na indústria em duas formas cristalinas – rutilo e anatase.

Inicialmente o pigmento anatase era o mais produzido, mas posteriormente verificou-se que devido à sua elevada atividade fotoquímica, ocorria o fenômeno de gizamento em aplicações no exterior. No entanto, o pigmento rutilo além de dispersar a luz de forma mais eficiente, é mais estável e costuma catalisar menos a fotodegradação, tornando-se o pigmento branco mais utilizado na indústria dos polímeros a partir dos anos trinta. (FRANÇA, 2010).

Dentre os pigmentos metálicos, o alumínio é um dos mais utilizados na fabricação de tintas, principalmente daquelas destinadas à proteção anticorrosiva de superfícies metálicas. Possui altíssimo poder de cobertura e a sua cor é bem característica do metal.

2.2.4.1. Dióxido de titânio

O dióxido de titânio puro (TiO_2) é um sólido cristalino e incolor. Pode possuir três diferentes fases polimorfas: rutilo, anatase e brookita. Rutilo é a única fase estável, enquanto as duas outras são metaestáveis em qualquer temperatura porém transformam-se em rutilo sob certas condições (LIU, 1996).

O rutilo é fotoquimicamente inerte, ou seja, os pigmentos protegem o filme de tinta da degradação pela reflexão da radiação UV. Os cristais de rutilo apresentam alto índice de refração, maior estabilidade e alta densidade o que leva ao seu maior poder opacificante e maior estabilidade para pinturas no exterior (ANGHINETTI,2012). Em contraste, a anatase é usada para aplicações em interiores por apresentar uma cor branca mais nítida. A difração de Raios-X é usada para distinguir estes três polimorfos, cristalizando o rutilo no sistema tetragonal (prismático), a anatase no sistema tetragonal (octaédrico) e a brookita no sistema ortorrômbico (CARRANQUINHA, 2011).

Anteriormente, referiu-se ao TiO_2 como o pigmento branco mais utilizado na indústria das tintas. A explicação para esta questão baseia-se em seu elevado índice de refração comparativamente aos outros pigmentos brancos (Tabela 2), que consequentemente origina uma melhor dispersão da luz, resultando numa maior opacidade da tinta.

Tabela 2: Índice de refração de pigmentos brancos

Pigmento branco	Índice de refração (η)
TiO_2 Rutilo	2,73
TiO_2 Anatase	2,55
Óxido de zinco	2,02
Silicato de magnésio	1,65
Carbonato de cálcio	1,63

Fonte: (DuPont 2007).

A utilização eficiente do TiO_2 ocorre quando o pigmento se encontra bem disperso no veículo. Assim, obtêm-se o máximo de rendimento do pigmento e também a garantia que a tinta tenha a máxima durabilidade possível, boa estabilidade durante o armazenamento e bom desempenho durante a sua aplicação.

Para obter a dispersão desejada, é necessário que cada partícula de pigmento se encontre separada das restantes e completamente molhada pelo veículo, ou seja, não deve haver aglomeração. Assim, é importante que nas fases de moagem, dispersão mecânica, molhagem e estabilização, as partículas se mantenham desaglomeradas (FRANÇA, 2010).

2.2.4.2. Alumínio

Uma das propriedades mais importantes do alumínio é o formato lamelar (em forma de placas) das partículas. Partículas de alumínio com tamanho micrométrico são utilizadas como pigmento em tintas metálicas. As partículas de alumínio para utilização como pigmento são em forma de *flake* com uma ampla distribuição de tamanhos. A Figura 2 apresenta uma microscopia de partículas de pigmento de alumínio em uso comercial (HOLMBERG, 2007).

Quanto á proteção anticorrosiva, os pigmentos com estrutura lamelar conferem à película de tinta ou aos revestimentos por pintura uma maior resistência à penetração de umidade e, portanto, contribuem para melhorar a proteção anticorrosiva por barreira. A contribuição do pigmento para a proteção por barreira vai depender também de sua disposição (primária, aglomerados ou agregados) na resina.

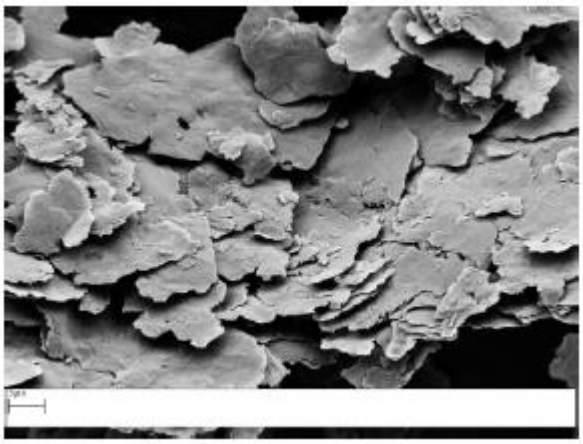
Na Figura 3 está representada duas situações de ataques de agentes corrosivos para dois tipos de pigmentos. A figura mostra, de forma esquemática, duas películas de tinta com e sem a presença de pigmentos lamelares. Na Figura 3.a observa-se a criação de canais capilares que contribuem para a redução da propriedade de barreira do revestimento. Já na Figura 3.b, a distribuição e geometria dos pigmentos promovem um efeito de barreira mais eficiente. (ARAÚJO, 2005). Como pode ser observado, no caso daquela com pigmentos lamelares, a água terá que percorrer um caminho muito maior para atingir o substrato, em relação àquela com pigmentos não-lamelares. Ou seja, a estrutura lamelar do pigmento dificulta o acesso do eletrólito ao substrato. Estas partículas lamelares também reforçam a

resistência mecânica da película pois ajudam a dispersar as tensões existentes em seu interior (VICENTE, 2014).

A tinta com uma boa proteção por barreira é importante, pois o pigmento reduz a permeabilidade de agentes agressivos (água, oxigênio e íons), reduzindo, assim, os processos corrosivos e a degradação do filme. As tintas anticorrosivas que protegem por barreira devem apresentar na sua constituição ligantes com permeabilidade muito baixas e pigmentos lamelares (LOPES, 2009).

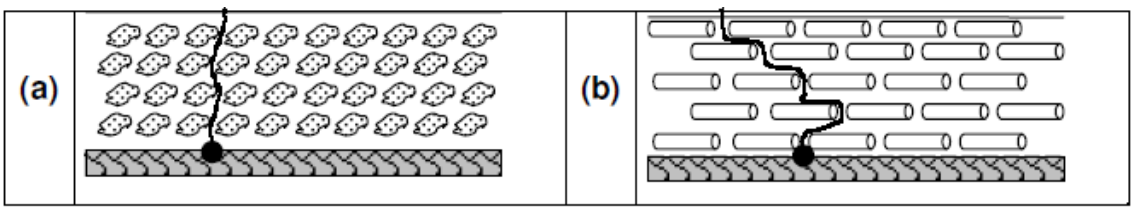
Certamente esta proteção não é total, pois as películas secas no geral apresentam falhas como: bolhas de ar, micro canais causados pela evaporação de solvente no processo de cura, porosidade provocada por aglomerados de pigmentos ou microfissuras oriundas da dilatação ou contração do substrato/tinta devido a mudanças de temperatura.

Figura 2: MEV partículas de pigmento de alumínio em uso comercial.



Fonte: (HOLMBERG, 2007)

Figura 3:Representação esquemática de ataque de agentes corrosivos em (a) Revestimentos nodulares e (b) Revestimentos lamelares.



Fonte: (VICENTE, 2014).

2.2.5.Carga

As cargas são substâncias inorgânicas insolúveis no veículo, são utilizadas para dar corpo, facilitar o fabrico e a aplicação, possibilitando também a conservação da tinta (MELO, 2008). Geralmente utilizadas para reduzir o custo das matérias primas presentes em uma fórmula de tinta e, em alguns casos, usadas para melhorar as características da mesma.

São compostos minerais de índice de refração relativamente baixos, utilizadas para controlar brilho, textura, cobertura, viscosidade, entre outras características em tintas. Geralmente estão disponíveis em tamanhos entre 0.01 μm e 44 μm, e podem ser encontradas em diversas formas, incluindo esféricas, aciculares, lamelares e cúbicas (SEERIG, 2013).

O formato das partículas influenciam no empacotamento das mesmas e na flexibilidade do filme. O tamanho e a distribuição granulométrica das partículas, interferem na cobertura, viscosidade, porosidade do filme, demanda de resina, no brilho e alvura. As cargas minerais mais comumente utilizadas são o caulim, o carbonato de cálcio, talco, sílica, barita e mica (CASTRO, 2009).

2.3. Formulação de tintas

A formulação da tinta corresponde a uma das fases mais importantes no processo de obtenção das mesmas. Neste estágio as tintas são elaboradas de acordo com critérios pré-estabelecidos para que, no decorrer dos ensaios demonstrem as propriedades requeridas. Antes de começar a formulação é necessário saber qual o desempenho pretendido para o revestimento, o grau de proteção e também a espessura do filme recomendada, assim como o substrato onde será aplicada e o método de aplicação.

A fórmula define a proporção adequada dos constituintes da tinta e devem apresentar corretamente a relação entre as quantidades dos vários constituintes, isto para evitar ajustes durante o fabrico da tinta. Como parâmetros de controle no processo de formulação, são utilizados o PVC (Concentração Volumétrica de Pigmentos) e o CPVC (Concentração Crítica de Pigmentos por Volume) (ARAÚJO, 2005). O processo de formulação considera, principalmente, o *design* de um filme seco com as propriedades pretendidas. Para o filme seco

é fundamental a PVC, em razão dessa relação estar intimamente ligada ao fato do desempenho da tinta ser dependente do volume que é aplicado (CARRANQUINHA, 2011).

2.4. Concentração Volumétrica de Pigmentos (PVC)

Um fator importante na formulação de tintas é a concentração volumétrica do pigmento (PVC). Este fator é definido como a razão, em porcentagem, de volume total de pigmentos e/ou cargas e/ou outras partículas sólidas contidas na mistura, pelo volume total de material não volátil (VEJA, 2011).

$$PVC(\%) = \frac{volume_{pigmento} + volume_{cargas}}{volume_{pigmento} + volume_{cargas} + volume_{ligante}} \text{ x } 100$$

O PVC depende fortemente do tipo de carga utilizada, e quanto maior for a quantidade de ligante, menor será o PVC, mantendo o valor para a quantidade de cargas. Num caso extremo, se o valor do PVC for 100 %, o revestimento consiste somente de pigmentos (ausência de cargas e ligante). Entretanto se o PVC for 0 %, o filme é isento de pigmentos e cargas, sendo apenas constituído por polímeros (ligante).

Duas características diretamente relacionadas com o PVC são: a) Película lisa, brilhante e semipermeável, quando o PVC é baixo e b) Película rugosa, fosca e permeável, quando o PVC é alto (ARAÚJO, 2005).

Tabela 3: Tipo de brilho em função do PVC

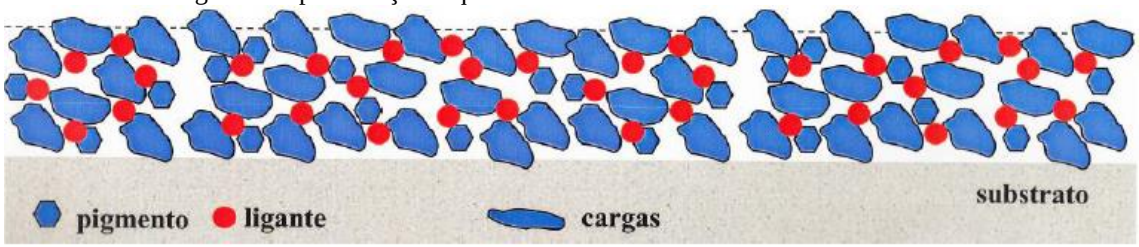
Tipo de tinta	**PVC (%)**
Brilho (Gloss)	15
Semi-brilho (Semi-gloss)	25
Acetinada (Satin)	35
Casca de ovo (Eggshell)	35-45
Fosca (Flat)	38-80

Fonte: (LOPES, 2009)

PVC *ca.* 80 %:

Á medida que a PVC aumenta, as partículas sólidas ficam cada vez mais juntas e o volume da resina livre diminui. Acima de uma determinada PVC, o volume de pigmento é tão grande que as partículas estão em contato uma com as outras. Assim elas estão separadas apenas pelas finas camadas de adsorvente; existe ligante suficiente apenas para preencher todos os espaços vazios entre as partículas. O filme resultante é mate e coeso e apresenta alta permeabilidade ao vapor de água. O grau de risco ao empolamento é mínimo (VICENTE, 2013; CARRANQUINHA, 2011).

Figura 4:Representação esquemática de um filme seco com PVC ca. 80 %.

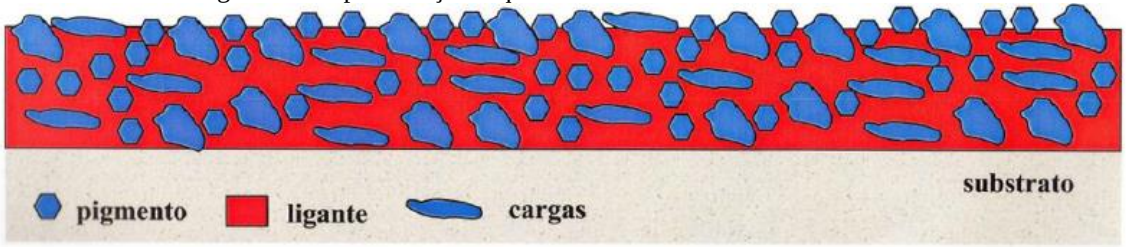


Fonte: (CARRANQUINHA, 2011).

PVC *ca.* 45 %:

Neste caso, o filme apresenta-se fechado e oferece uma melhor proteção ao substrato. Contudo o risco de empolamento é maior (Figura 5). Dependendo da mistura de cargas, é também possível alcançar algum grau de brilho.

Figura 5: - Representação esquemática de um filme seco com PVC ca. 45%.

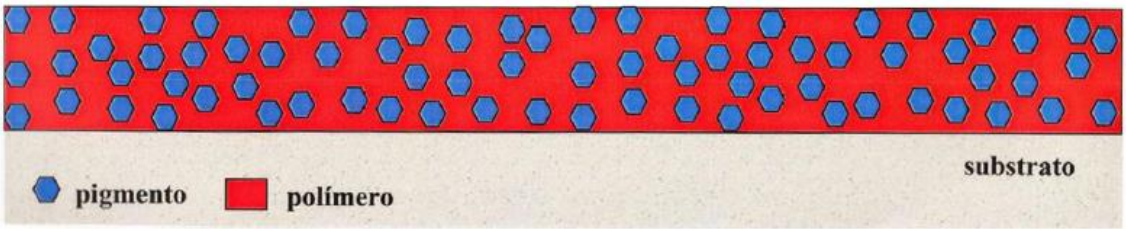


Fonte: (CARRANQUINHA, 2011)

PVC *ca.* 20 %:

As partículas de pigmento isoladas com as respectivas camadas adsorvidas, que não estão em contato com as outras, estão intercaladas no filme de ligante. Desta forma as propriedades da resina são dominantes. O filme correspondente tem uma aparência livre de poros e com brilho. Entretanto o risco de empolamento é maior (VICENTE, 2014)

Figura 6:- Representação esquemática de um filme seco com PVC ca. 20%



Fonte: (CARRANQUINHA, 2011)

Uma redução ainda maior de ligante resulta numa cobertura de partículas incompleta. Uma vez que este valor crítico é atingido tem-se a Concentração de Pigmento em Volume Crítico (CPVC).

2.5. Concentração de Pigmento em Volume Crítico (CPVC)

Naturalmente os pigmentos não podem ser adicionados de forma indiscriminada, pois pode ser alcançado um excesso. Portanto se torna importante determinar uma concentração crítica, onde ocorre uma transição das propriedades do filme de tinta. Esta concentração crítica é chamada de CPVC sendo definida matematicamente pela seguinte fórmula (ARAÚJO, 2005).

$$CPVC\ (\%) = \frac{volume_{pigmento}}{volume_{pigmento} + volume_{veiculo\ absorvido}} \text{x } 100$$

Abaixo deste valor qualquer variação provoca mudanças bruscas de algumas propriedades dos revestimentos tal como, permeabilidade, brilho e resistência á corrosão.

Neste valor o ligante ainda cobre completamente a superfície do pigmento e preenche todos os interstícios entre as partículas, resultando num sistema de proteção compacto. Abaixo do CPVC o pigmento não é embalado de forma compacta e o ligante ocupa um volume excessivo do revestimento , enquanto que acima do valor de CPVC, as partículas são envolvidas mas não o suficiente para que o ligante preencha os intertícios do revestimento (VEGA, 2007).

Muitas propriedades variam drasticamente quando o CPVC é excedido: aumento da porosidade do filme, aumentando a permeabilidade á água liquida e ao vapor d'água. Aumento do poder de cobertura, porém o filme torna-se mais quebradiço. Na hipótese de tintas formuladas abaixo do CPVC, verifica-se um aumento no brilho, na resistência à água, na resistência e estabilidade aos agentes de degradação climatológica e na dureza e flexibilidade, verificando-se também um aumento na pegajosidade do filme, aumentando assim a adesão de sujidade (GIL, 2013). O CPVC influencia em várias propriedades das tintas, que podem ser divididas nos três grupos a seguir (ARAÚJO, 2005):

1. Propriedades Mecânicas e Térmicas: Flexibilidade, Resistência, Temperatura de transição vítrea.

2. Propriedade de Transporte: Permeabilidade, resistência a corrosão, empolamento, penetração nos poros e resistência elétrica

3. Propriedades Ópticas: Brilho e opacidade do revestimento.

2.6. PVC e CPVC

A posição da PVC em relação á CPVC é de grande aplicabilidade. A razão PVC/CPVC é uma das características que mais influencia as propriedades da película (VICENTE, 2014). A Tabela a seguir explicita as faixas desta razão para diferentes tintas e algumas das propriedades em função dessas características.

$$R = \frac{PVC}{CPVC}$$

Tabela 4: Valores de R para diferentes tintas

Tinta	Valores de R	Propriedades esperadas
Acabamentos automotivos	0,05 a 0,15	Alto brilho e aspecto vítreo
Acabamentos industriais	0,20 a 0,30	Bom brilho, custos compatíveis
Acabamentos sintéticos imobiliários	0,35 a 0,55	Semi-brilho, custos compatíveis
Acabamentos estruturais	0,60 a 0,85	Resistência a empolamento, atrito e risco
Acabamentos arquiteturais		Resistência a lavagens e baixo custo
.Exterior	0,90 a 1,00	
.Interior	1,00 a 1,10	
Primers de manutenção	0,75 a 0,95	Resistência à corrosão e ao empolamento
Primers Surface	1,05 a 1,10	Bom nivelamento e poder de enchimento
Madeira/Revenda	0,60 a 0,70	Boa penetração no substrato(adesão)

Fonte (MATSUMOTO, 1997. Adaptado)

2.7. Processo de fabricação

A produção de tintas baseia-se num conjunto de operações de mistura e dispersão. O número de operações envolvidas no processo depende da complexidade das matérias-primas utilizadas ou do grau de homogeneização exigido. A produção de uma tinta é formada por três etapas principais: Pré-mistura, dispersão e completagem (LOPES,2009). Antes dessas três etapas principais, as matérias-primas são pesadas e doseadas de acordo com a formulação, e posteriormente procede-se ao fabrico da tinta.

2.7.1. Pré-mistura

Corresponde a primeira etapa e consiste na mistura das diversas matérias-primas. Nesta etapa é misturada, num misturador, parte da(s) resina(s) e solventes, todos os pigmentos e cargas e possivelmente alguns aditivos até se transformarem numa pasta – base de moagem – que seja homogênea e que apresente estabilidade (LOPES, 2009).

Na pré-mistura a ação principal é a dispersão do pigmento que tem por objetivo principal a incorporação de partículas de pó em um veículo líquido, gerando uma mistura com

certas características. O propósito dos processos de dispersão dos pigmentos é sua umectação e separação das partículas primárias ou unitárias de seus aglomerados, provocando a estabilização no veículo escolhido (MATSUMOTO, 1997).

2.7.2. Dispersão

A moagem ou dispersão da mistura homogênea obtida na fase de pré-mistura tem o objetivo de diminuir ainda mais o tamanho das partículas dos pigmentos e dispersá-las uniformemente no veículo. A dispersão é uma fase da concepção da tinta de elevada importância tecnológica, pois o principal objetivo é a alteração do estado físico dos pigmentos de modo a atingir os efeitos desejados na aplicação (CARRANQUINHA, 2011).

Dado que se trata na interação de um líquido com um sólido, a operação deve ser otimizada para evitar que apareçam defeitos, tanto na pintura no estado líquido, como durante a formação da película ou na camada já formada. Os pigmentos chegam ao fabricante de tintas apresentando uma distribuição de tamanho de partículas preestabelecida pelo fornecedor. Sendo que, tal distribuição depende das operações de moagem (moinho de bolas, atrição, micronizado) enquanto que, os obtidos por reação química, é função do método de obtenção de pigmentos (CASTRO, 2009).

2.7.3. Completagem

O estágio de completagem implica na redução da base com solvente, resinas ou veículo conferindo á tinta as condições satisfatórias de aplicação (CASTRO, 2009). Dificuldades durante a completagem podem ocorrer não só pela presença de diferentes veículos mas também por diferenças de viscosidade, tensão superficial, temperatura e outros aspectos.

O objetivo maior na preparação das tintas é alcançar uma uniformidade na mistura. Isso implica numa boa homogeneização no veículo de completagem. Para evitar ou minimizar os problemas de completagem, deve-se adicionar o solvente ou o veículo à base de moagem sobre vigorosa agitação e formular (base de moagem e a completagem) respeitando-

se sempre os limites de tolerância das resinas aos solventes empregados (MATSUMOTO, 1997).

2.8. Preparação de superfície

Um dos fatores de maior importância para o bom desempenho da pintura é o preparo da superfície. Preparar a superfície do aço significa executar operações que permitam obter limpeza e rugosidade. A limpeza elimina os materiais estranhos, como contaminantes, oxidações e tintas mal aderidas que poderiam prejudicar a aderência da nova tinta. A rugosidade aumenta a superfície de contato e também ajuda a melhorar esta aderência (GNECCO, 2003). Os métodos de preparação superficial consistem em limpeza química, utilização de produtos químicos para a eliminação dos óleos, gorduras e sais e a limpeza, por ação mecânica que utiliza métodos físicos para a eliminação de óxido de ferro e demais impurezas (LOPES, 2009).

2.9. Lixamento

A lixa é o instrumento básico utilizado no processo de lixamento e este por sua vez pode ser feito manual ou automático. No Brasil a ANSI, norma americana, e a FEPA (Federacion Européene de Produits Abrasifs), norma europeia, são sendo para definir a granulometria do abrasivo nas lixas.

Para um bom acabamento em aço lixado, deve ser seguida uma sequência ideal de uso de cada número de lixa. A grana seguinte não deve exceder mais que 50% do grão usado anteriormente (GNECCO, 2003). O propósito em limitar o tamanho do grão para a lixa posterior é minimizar os riscos deixados pelo grão mais grosso.

.

2.10. Jateamento

A limpeza por jateamento pode ser feita de duas maneiras: por ar comprimido ou turbinas centrífugas. Em ambos processos, partículas abrasivas são lançadas sobre a superfície

e devido ao impacto destas, as impurezas são retiradas e parte do metal também. A consequência deste impacto implica na aspereza da superfície.

Na preparação da superfície deve ter-se em consideração a sua rugosidade final, isto porque, se esta apresentar superfície demasiadamente lisa, a tinta pode não aderir satisfatoriamente. Entretanto numa superfície excessivamente rugosa pode ficar picos fora da camada de tinta e por este motivo, a corrosão se iniciará a partir destas áreas. (GNECCO,2003. LOPES, 2009).

Figura 7:Comparação entre perfis de rugosidade

Fonte (LOPES, 2009)

2.11. Caracterização de tintas e revestimento

2.11.1. Medida de espessura de película seca

Os resultados da maioria dos ensaios na película seca dependem da sua espessura. Portanto não é recomendado que se inicie qualquer ensaio sem se conhecer a espessura de camada da tinta. A medida de espessura de camada pode ser feita com ensaio destrutivo e não destrutivo, neste é utilizado um aparelho onde o fluxo magnético varia inversamente à distância entre os substratos magnetizável e a bobina. Assim, essa distância corresponde a uma camada não magnetizável, a qual é função da espessura de camada. O

ensaio é realizado de acordo com as normas ABNT NBR 10.443 e as ASTM D-1186 (para substratos ferrosos) e ASTM D-1400 (para substratos não ferrosos).

2.11.2. Viscosidade

A viscosidade é a responsável por diversas características em uma tinta. Uma alta viscosidade pode ser utilizada para a obtenção de certos tipos de efeitos texturizados. Em compensação, para uma aplicação usual, deve possuir uma baixa viscosidade, afim de viabilizar a pintura através de equipamentos apropriados. O aspecto final da tinta também conta, pois a viscosidade ideal faz com que a tinta tenha um bom alastramento, que não deve ser nem excessivo nem deficiente (ANGHINETTI, 2012).

A viscosidade de Brookfield, um dos métodos utilizados no presente trabalho, diz respeito à viscosidade dinâmica de líquidos, sendo aplicável para valores de viscosidade até 60000 Pa.s. Está diretamente relacionada com a haste com que é feita a medição e a velocidade utilizada (CARRANQUINHA, 2005). O viscosímetro do tipo copo Ford, também utilizado no trabalho, é um tradicional instrumento frequentemente utilizado no controle de viscosidade cinemática de fluidos, tais como tintas, vernizes, resinas, etc. é um viscosímetro de fácil manuseio, no qual a viscosidade está relacionada com o tempo de esvaziamento de um copo de volume conhecido que tem um orifício calibrado na sua base (RODRIGUES *et al*, 2004).

2.11.3. Brilho especular

O brilho especular diz respeito à luz que é refletida de um revestimento ao fazer incidir uma luz com um determinado ângulo. A reflexão da luz na superfície do revestimento depende do índice de refração do polímero que o compõe e da uniformidade da superfície: uma superfície mais lisa reflete uma maior fracção da luz, apresentando maior brilho (CARRANQUINHA, 2005).

2.11.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV, é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons (DEGEO, 2013).

Para a caracterização de uma amostra via MEV alguns cuidados devem ser tomados, como manter a amostra limpa, desidratada ou seca, para ser fixada no porta amostra asseado e posteriormente metalizada, com a deposição de um filme fino de ouro, para o caso dos materiais não condutores (BOERY, 2011).

2.11.5. Termogravimetria (TG)

O termo análise térmica compreende os procedimentos analíticos utilizados para a investigação de mudanças químicas e físicas em um material, quando este é aquecido ou resfriado. Os fenômenos químicos estudados em análise térmica são: decomposição, reações químicas de oxidação no estado sólido ou líquido de materiais, de dessolvatação e quimissorção. Termogravimetria (TG) é uma técnica de determinação contínua de massa durante o aquecimento de uma amostra. A cinética de degradação térmica é um importante instrumento na previsão do comportamento de polímeros em várias condições ambientais (LEITINHO, 2005)

Capítulo II

3. Metodologia

3.1. Corpos de prova

Foram utilizados corpos de provas em aço carbono 1010 na forma de chapas. Estas foram cortadas com as dimensões 10x10mm para ensaios no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Para o teste de espessura de película seca, brilho e teste de imersão em liquido, utilizou-se chapas com 80x90mm. A espessura de 2 mm foi a mesma para todas as chapas.

Os corpos de prova foram submetidos a diferentes tratamentos superficiais para efeito de comparação. Alguns corpos de prova foram sujeitados ao processo de lixamento com a seguinte sequência de granulometria #80, #100, #120 e #220, conforme Norma ANSI. Posteriormente ao lixamento, a superfície foi desengordurada com tolueno antes da aplicação da tinta. Os outros corpos de prova foram submetidos ao processo de jateamento a fim de obter uma superfície com rugosidade adequada de acordo com o tamanho do pigmento.

A granulometria do abrasivo foi convenientemente selecionada pois a partir da análise da granulometria dos pós foi possível obter um valor médio das partículas, deste modo o jateamento utilizou escória de cobre com padrão SA 3. Este padrão é também chamado de jateamento ao metal branco e constitui um método de limpeza com total remoção de óxidos e carepas, deixando a superfície do metal completamente limpa e com aspecto metálico uniforme. A rugosidade requerida para a superfície foi aproximadamente 100μm. O procedimento utilizou como base a ISO 8501-1:2007.

3.2. Preparação e caracterização dos pigmentos e carga

Na obtenção do pó de alumínio foram utilizadas latas picotadas com dimensões entre 5 e 10mm (Figura 09), posteriormente levadas ao moinho horizontal do tipo Atritor (Figura 10) para uma moagem de 2h a 1200 rpm a fim de obter o pó inicial para as posteriores moagens com diferentes parâmetros, o pó obtido desta primeira moagem passou pela peneira de 100 *mesh*. Para obtenção do pigmento metálico com morfologia adequada, sequencialmente,

foram feitas quatro novas moagens para a obtenção de três condições: Diferentes moagens, a 300rpm e outra a 500rpm, para obtenção da Condição I e II respectivamente, e outra com uma sequencia de moagem a 500 e outra a 300 rpm com tempos de 60 minutos cada que corresponde a Condição III. Após as moagens os pigmentos foram peneirados em malhas de 200 *mesh*. Um fluxograma com os parâmetros utilizados para a obtenção dos pigmentos e carga está ilustrado na Figura 8.

O dióxido de titânio gentilmente cedido pela Empresa Cristal Global- Millenium foi submetido ao processo de moagem a 1200 rpm por 10 minutos para obtenção de granulometria adequada para posterior dispersão. O tempo de moagem do dióxido de titânio é menor, quando comparado ao alumínio, pois o mesmo foi adquirido no estado pulverulento. Após a moagem foi realizada a análise da morfologia e propriedades dos pós de alumínio no Microscópio eletrônico de varredura, modelo VEJA 3LMU, marca TESCAN. A cristalinidade das amostras de titânio e caulim foi avaliada utilizando-se um difratômetro de raios-X marca Schimadzu, modelo DRX 7000. A radiação utilizada para o TiO_2 foi KαCu com ângulo de varredura de 10-90° e passo de 0,02 ° a uma velocidade de 2 °/min com uma voltagem de 40.0 (kV) e corrente de 30.0 (mA). Para o caulim os parâmetros utilizados foram ângulo de varredura de 5-80°, com 0,03°depasso e tempo de 1,0s.

Figura 8: Metodologia utilizada para obtenção dos pigmentos

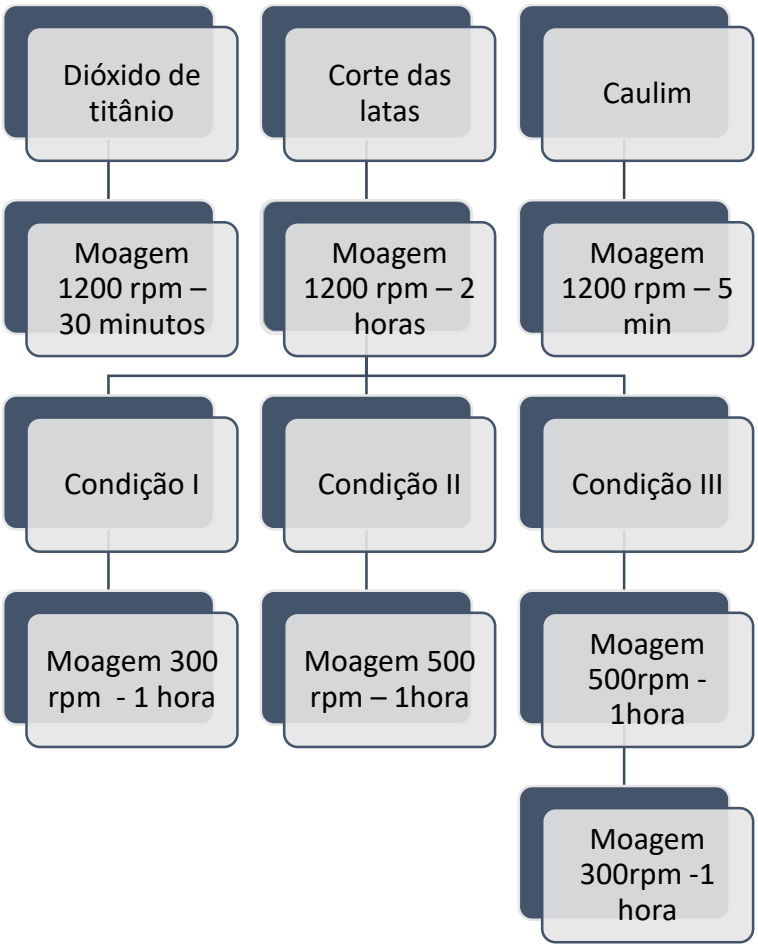
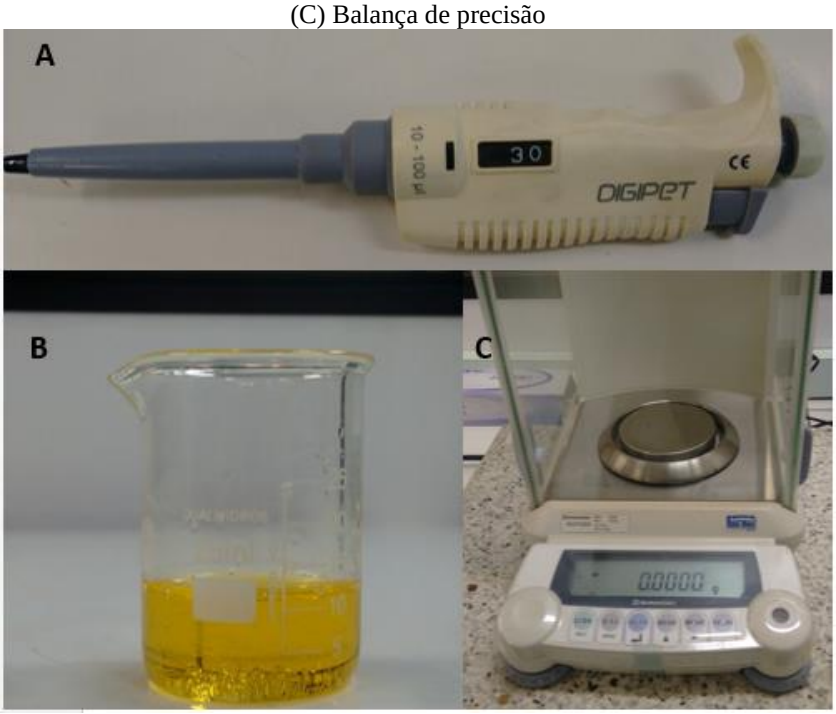


Figura 9: Corte das latas de sucata para preparação do pigmento.

Figura 10: Moinho horizontal, rotação máxima 1200rpm.

O teste de absorção em óleo segundo a norma ASTM D 281 – 84 foi realizado a fim de obter o valor de absorção em óleo para os pigmentos e carga utilizadas, este valor é necessário para o cálculo da Concentração de Pigmento em Volume Crítico. Para a sua realização, foi pesada 1 grama da carga e transferida para uma placa de vidro. A pesagem foi feita em uma balança de precisão. Em seguida, com o auxílio de um micropipeta calibrada a 30 μl e refil descartável. O óleo de linhaça foi adicionado, gota a gota, em cima da amostra, sendo pesado por diferença. Após, utilizando uma espátula de porcelana os materiais foram misturados até formar uma pasta homogênea. Quando ocorre a absorção total do óleo pelo pigmento, se alcança o chamado ponto de rolagem, concluindo assim o teste. O teste foi realizado três vezes para cada pigmento. Os resultados são dados como gramas de óleo requeridas para 100 gramas de pigmento.

Figura 11: Material para ensaio de absorção em óleo ASTM D 281 – 84. (A) Micropipeta; (B) Óleo de linhaça e (C) Balança de precisão



3.3. Resina Epóxi

A resina epóxi utilizada foi a 411-350 Resina Epóxi Éster Vinílica com densidade igual a 1,403g/cm³, fabricada pelo laboratório *Ashland* e o catalisador poliamida do mesmo fabricante.

3.4. Formulação

Todas as tintas foram formuladas com uma relação PVC/CPVC de 0,7 e concentração de pigmentos de alumínio e TiO_2 definida em 22% do peso total da tinta. Os cálculos utilizados para estas formulações encontram-se no Apêndice A.

Tabela 5: Formulação das tintas

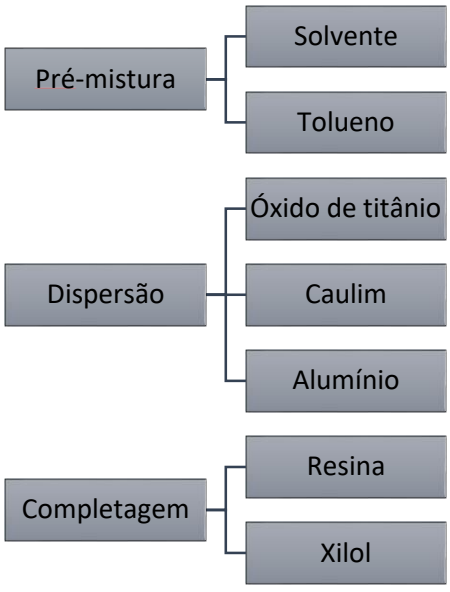
Componentes	Quantidade (g)	Volume (cm^3)	Volume (%)	Peso (%)
PARTE A				
Xilol	14	16,28	7,04	7
Catalisador	35	35,71	15,45	17,5
PARTE B				
Resina Epóxi	74	64,91	28,08	37
Caulim	3	12	5,19	1,5
Óxido de titânio	19,6	24,81	10,73	9,8
Alumínio	24	42,10	18,22	12
Xilol	28	32,55	14,09	14
Tolueno	2,4	2,76	1,193	1,2

Os pigmentos foram pesados numa balança de precisão da marca Shimadzu modelo AUY220. A resina e solventes foram medidos utilizando-se béqueres.

3.5. Processo de fabricação

Todas as amostras foram feitas conforme a formulação exposta na Tabela 5. Definiu-se uma massa de 0,20 kg para as amostras. Essa condição foi baseada no tamanho do disco do dispersor e recipiente utilizados. A metodologia utilizada no processo de fabricação está ilustrada na Figura 12.

Figura 12: Fluxograma do processo de fabricação das tintas



Para a homogeneização e uma melhora na redução da granulometria dos sólidos da tinta, utilizou-se um dispersor de aço inoxidável confeccionado para o trabalho pela empresa Dimensões Equipamentos. Na etapa da dispersão, adicionaram-se os pigmentos de alumínio e dióxido de titânio na proporção previamente estabelecida juntamente com a carga, o caulim, para serem dispersas. Esse procedimento foi feito no mesmo recipiente em que foi feita a pré-mistura e novamente usando o usando o dispersor *Cowless.*

Posteriormente foi feita a completagem, nesse estágio ocorre a redução da base com solvente e a resina para dar à tinta as condições satisfatórias de aplicação. Na primeira etapa utilizou-se 2000 rpm por 5 minutos, em seguida a velocidade do dispersor foi alterada para 3500 rpm até atingir o efeito *douhgnut* mantendo-o durante 10 minutos.

3.6. Equipamentos

3.6.1. Sistema de dispersão e mistura

A dispersão foi realizada por um sistema que utilizou uma fresa automática com máxima rotação de 3500 rpm. A acoplagem do eixo foi feita utilizando cone porta-pinça. A fresa com regulagem de altura e controle de velocidade, e o dispersor adaptado na mesma são apresentados na Figura 13.

Figura 13: Sistema de dispersão e mistura utilizado

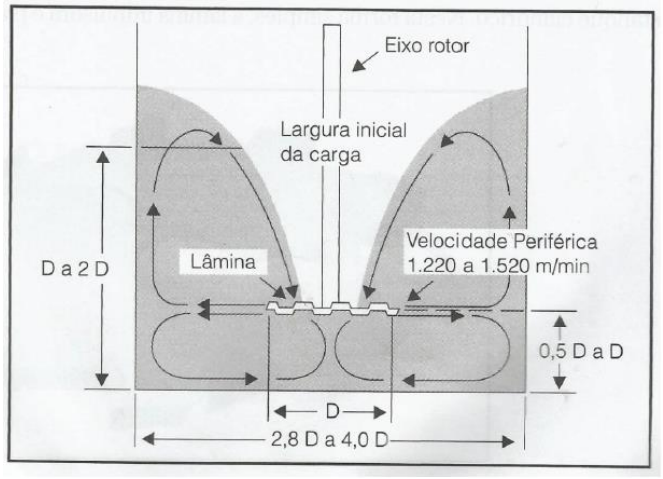
3.6.2. Dispersor *Cowless*

Este instrumento consiste essencialmente em um disco serrado com as bordas alternadas montado em um eixo de alta rotação, o qual deve ser verticalmente colocado em um recipiente cilíndrico. O disco dispersor *cowless* teve a sua confecção de modo que pudesse criar o efeito *doughnut*, essencial na etapa de dispersão.

Para que seja possível a criação deste efeito o diâmetro do disco de agitação deve estar compreendido entre 1/2 e 1/3 do diâmetro do recipiente, D. Este vórtice deve ocorrer de tal maneira que uma partícula localizada na superfície vá ao fundo antes de completar uma revolução no recipiente de mistura (SEERIG, 2013). O disco deve estar acima do fundo do recipiente pelo menos 1/2 de d, e finalmente a altura do fluido deve ser 1 a 2 vezes o diâmetro do disco de agitação. O *Cowless* de laboratório normalmente é operado em cerca de 5.000 rpm, mas pode ser reduzido a aproximadamente 2.000 rpm para redução de pastas ou outros objetivos (DUPONT, 2007).

Figura 14: Dispersor *Cowless* utilizado

Figura 15 Disposição do *Cowless* no interior do frasco de dispersão



Fonte: (Fazenda, 2005)

Na Figura 15 é possível visualizar a relação entre o diâmetro (D) do *Cowless* com todas as dimensões do frasco de dispersão e também a disposição do dispersor. Adicionalmente, também estão esquematizadas as linhas de fluxo da dispersão, onde tem-se a formação do vórtice. No experimento, utilizou-se um dispersor com 44 mm de diâmetro, dessa forma, conforme as dimensões demonstradas na Figura 15, foi montada a seguinte disposição para o sistema de dispersão:

- Diâmetro do frasco dispersor: DFD = 90 mm
- Distância do disco até o fundo do frasco dispersor: L = 22 mm

3.7. Aplicação da tinta

Para aplicação da tinta no substrato utilizou-se um rolo de pintura de lã de carneiro, o mesmo é indicado para pintura com tinta epóxi. A aplicação foi feita com uma demão de tinta, pois desta forma é melhor para investigar as propriedades do revestimento.

É importante salientar que, por se tratar de uma tinta epóxi do tipo bi-componente, a aplicação da tinta no substrato é feita utilizando-se o agente de cura no momento da aplicação. A proporção do agente utilizado no presente trabalho foi de 2:1 de resina epóxi.

3.8. Caracterização

3.8.1. Viscosidade

A viscosidade da tinta foi avaliada segundo ensaios no viscosímetro do tipo Brookfield e copo Ford. As práticas laboratoriais foram feitas em um laboratório nas dependências da Empresa Tecnogres com auxílio de profissional capacitado sob temperatura média de 25ºC. Para o ensaio no copo Ford (Figura 16) utilizou-se o copo com furo número 6. Para o ensaio no viscosímetro Brookfield adotou-se a haste 2 e rotação variável (Figura 17). A viscosidade foi feita com a tinta curada, ou seja, foi adicionado o catalisador (Parte B). Esperou-se 10 a 15 minutos para iniciar o teste, pois este é o tempo de início de cura segundo o fornecedor da resina e catalisador.

Figura 16: Viscosímetro Copo Ford utilizado

Figura 17: Viscosímetro Brookfield utilizado

3.8.2. Brilho especular

As medidas de brilho foram realizadas utilizando-se o medidor de brilho Gloss meter ETB0686 (Figura 18), gentilmente cedido para uso pela equipe do controle de qualidade da empresa Tecnogres. As medidas foram feitas em quatro pontos diferentes da amostra, obtendo-se um valor médio, utilizando um ângulo de 60° em relação à perpendicular do plano da amostra.

Figura 18:Medidor de brilho Gloss meter ETB0686 utilizado

3.8.3.Medida de espessura de película úmida e seca

A espessura da película úmida pode ser determinada utilizando um medidor de pente (Figura 19). O pente é formado por dentes, que são progressivamente menores em seu interior. Para o ensaio, o medidor foi colocado no substrato logo após a aplicação da tinta. Deve-se ter o cuidado para que este não escorregue. Após retirar o medidor, observou-se qual o menor dente que tocou o revestimento. O valor da espessura da película úmida corresponde ao intervalo de valores que está compreendido entre o último dente que tocou e o primeiro dente que não tocou.

Figura 19: Ensaio de medida de película úmida realizado

O instrumento de medição utilizado para a coleta de dados da camada seca de tinta das estruturas metálicas foi o Positector 6000, equipamento indicado para este tipo de medição, pois é um medidor magnético e a leitura da espessura é feita diretamente na escala do aparelho. Neste tipo de medidor o fluxo magnético varia inversamente à distância entre os substratos magnetizável e a bobina. Assim, essa distância corresponde a uma camada não magnetizável, a qual é função da espessura de camada.

Figura 20: Ensaio medida de película seca

Capítulo III

4. Resultados e Discussões

4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura - Morfologia dos pós de alumínio

Para análise do tamanho e morfologia dos pós de alumínio empregou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 21 a 24.

Figura 21: Morfologia do pó de alumínio. Moagem a 1200 rpm por 2 horas

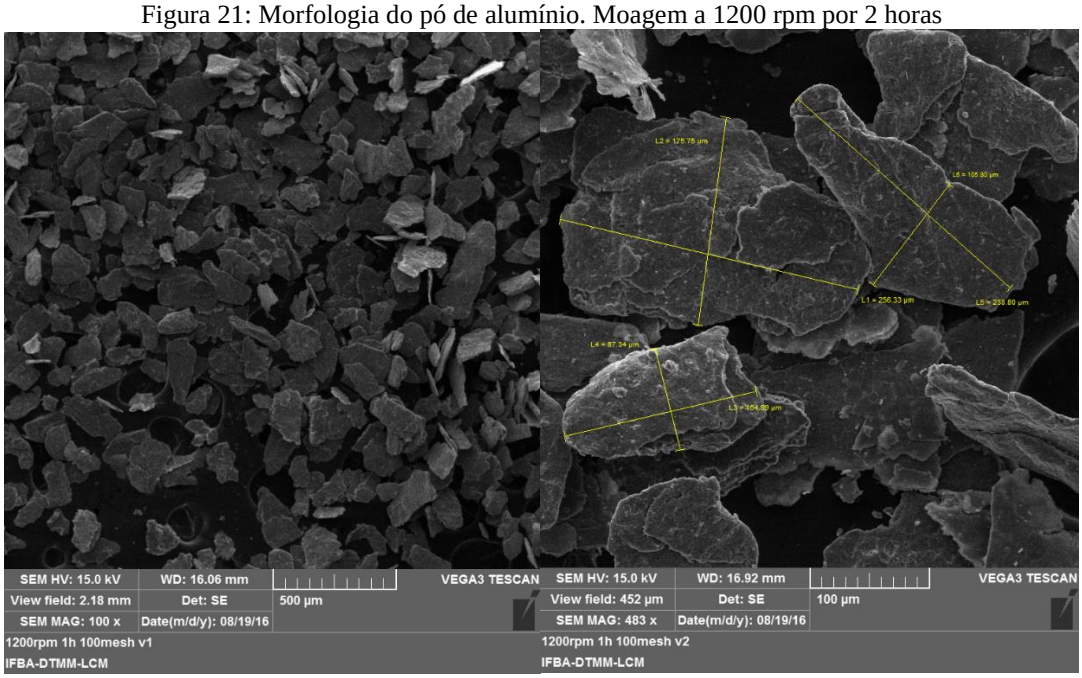


Figura 22: Morfologia do pó de alumínio. Condição I

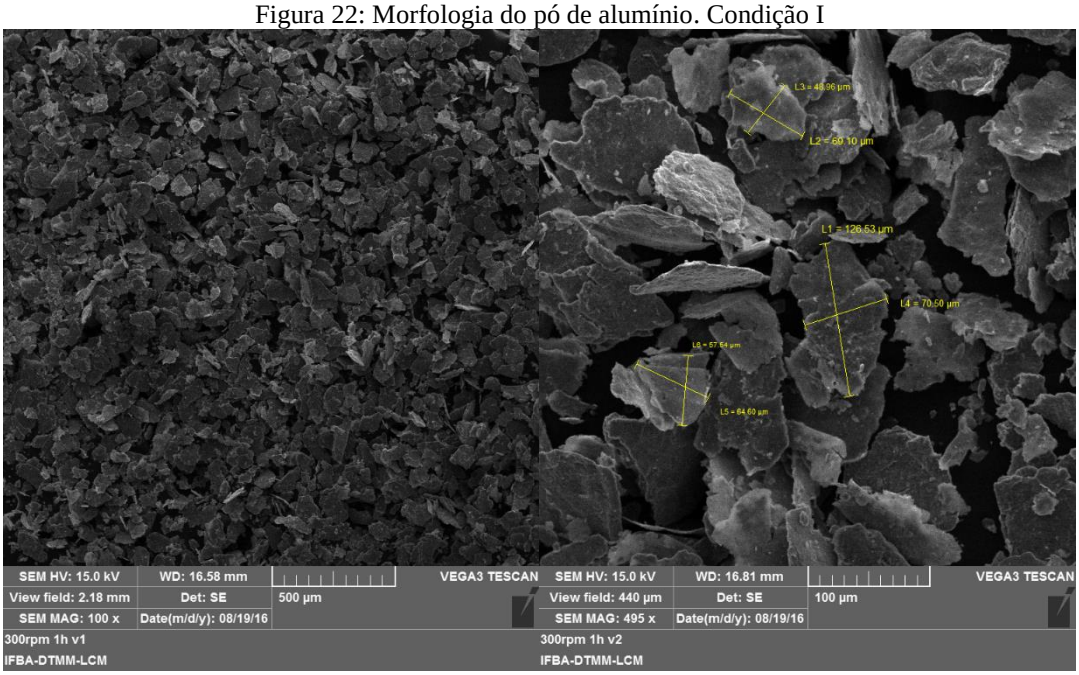


Figura 23:Morfologia do pó de alumínio. Condição II

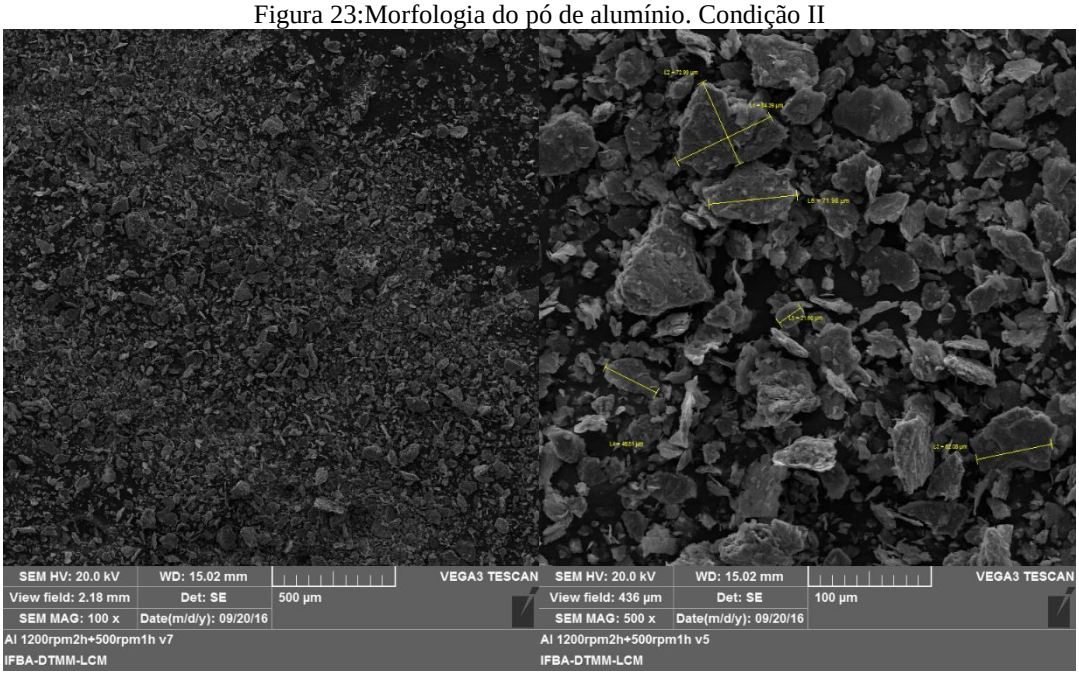
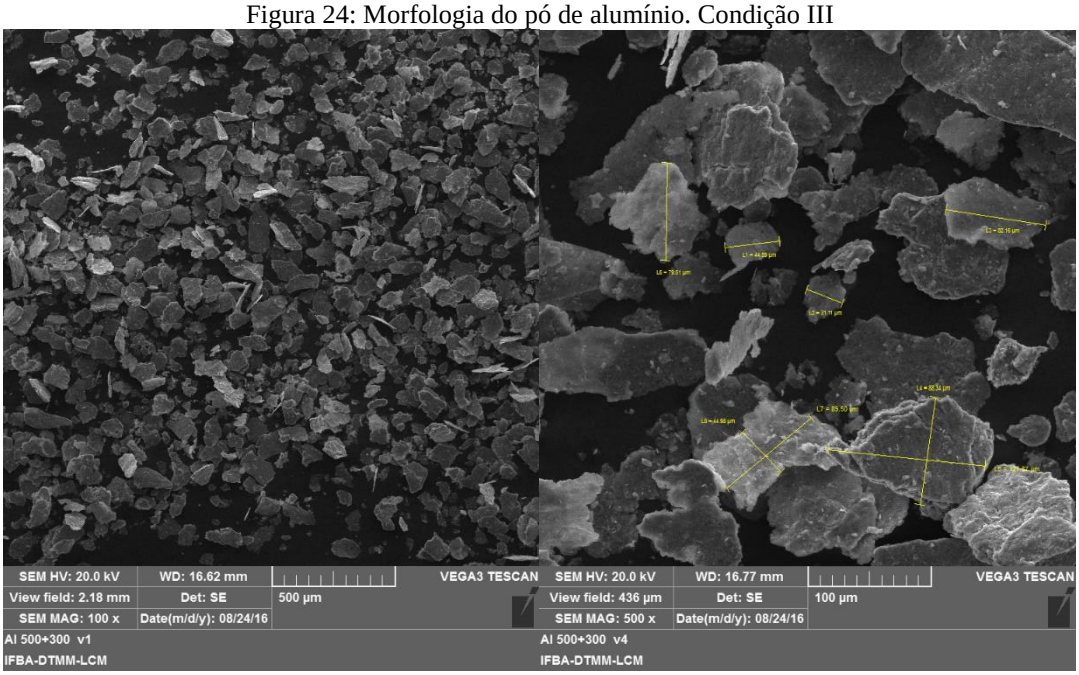


Figura 24: Morfologia do pó de alumínio. Condição III



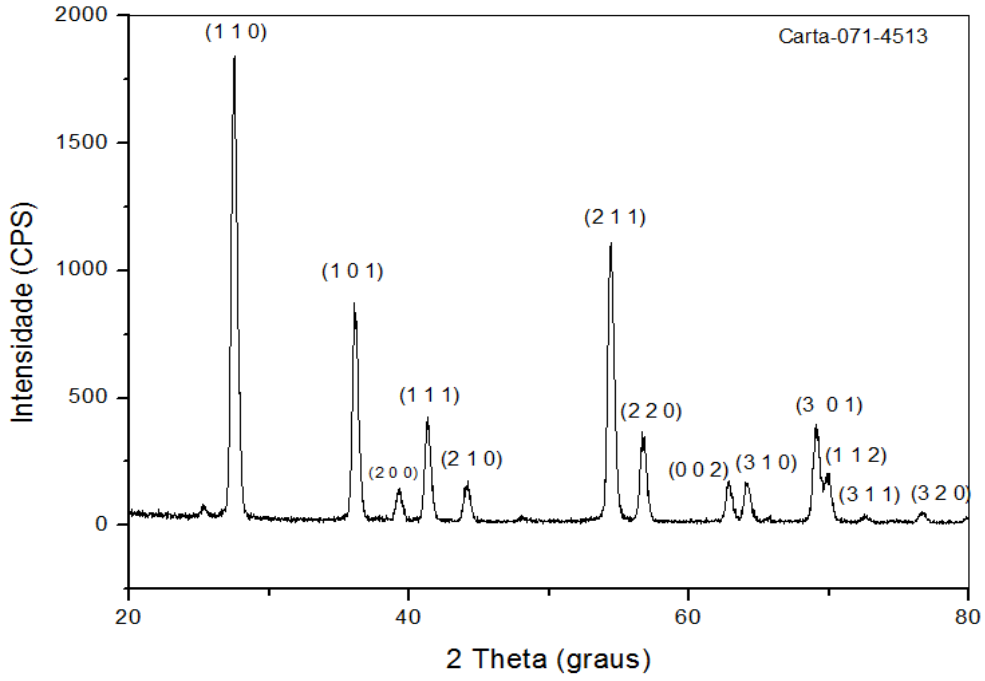
As imagens obtidas no MEV mostram uma evolução da morfologia dos pós de alumínio. O parâmetro utilizado primeiramente,1200 rpm por 2 horas, teve como objetivo estabelecer o estado pulverulento á sucata que possuía dimensões entre 5 a 10mm, desta maneira o objetivo foi alcançado. Os demais parâmetros teve a finalidade de reduzir um pouco mais o pó obtido e laminá-lo para obter a morfologia tipo *flake.* Esta morfologia é utilizada para auxiliar na proteção do tipo barreira, pois confere ao pigmento a característica de lamelas.

O MEV da Condição I, Figura 22, mostra que houve uma redução do pó e o mesmo também foi laminado, entretanto, para a Condição II houve um significativa redução do tamanho do pó com significativa perda da morfologia tipo *flake*. Na Condição III, Figura 24, percebe-se que após sucessivas soldagens e re-soldagem do pó, este, além de reduzir a sua granulometria em aproximadamente 10%, também adquiriu a morfologia de lamelas, ou seja, houve uma recuperação da morfologia tipo *flake.* Uma das possíveis causas para esta mudança reside na boa maleabilidade que o alumínio apresenta. E, mesmo após sofrer deformações plásticas, fratura e soldagem durante a moagem, a maleabilidade permitiu a formação de delgadas lâminas do material antes do seu rompimento.

4.2. Difratometria de Raios X

As Figuras 25 e 26 mostram, respectivamente, o resultado do ensaio de Difratometria de raios X do Óxido de titânio e Caulim.

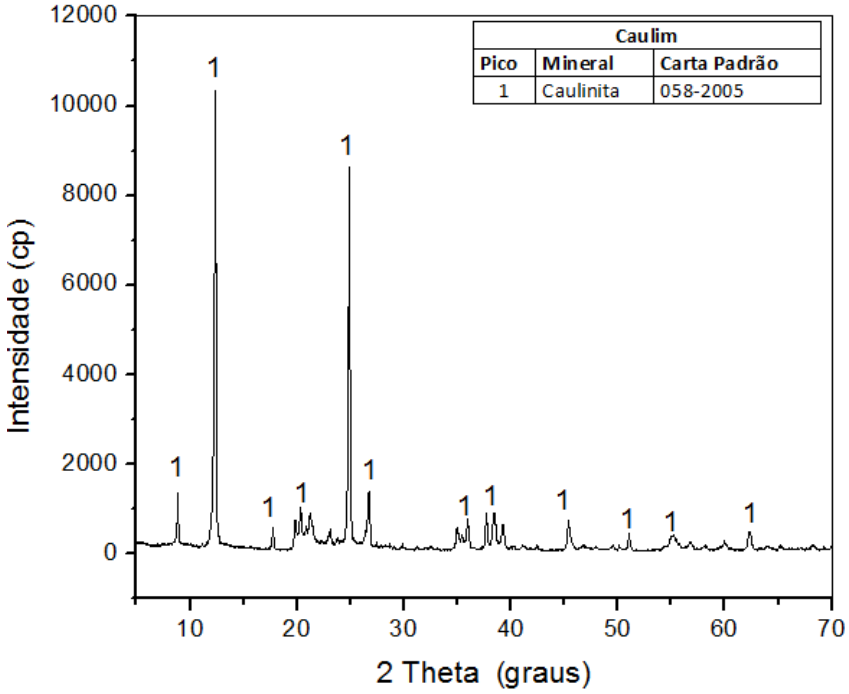
Figura 25: Difratograma de raios X - Óxido de titânio



Os picos de difração foram caracterizados conforme a PDF Card n. 01-071-4513 do ICDD (International Centre for Diffraction Data), apresentando seus planos cristalinos do Rutilo.

Para aplicação em tintas é utilizado preferencialmente a estrutura cristalina do rutilo, pois esta apresenta melhores propriedades óticas, principalmente, apresentando um maior índice de refração quando comparada ás outras formas que se apresenta o óxido de titânio.

Figura 26: Difratograma de raios X - Caulim



A Figura 26 mostra o difratograma do caulim utilizado como carga na formulação das tintas. Os picos de difração foram caracterizados conforme a PDF Card n. 058-2005 do ICDD. O resultado mostra que o caulim utilizado apresenta-se, predominantemente, sob a forma de caolinita.

Industrialmente, o caulim utilizado é composto basicamente pela caulinita, cuja estrutura consiste de placas lamelares de alumina e sílica tetreaédricas, formando cristais de simetria triclínica, que possuem a seguinte composição química: $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ (SEERIG, 2013).

4.3. Teste de absorção em óleo

A média dos valores encontrados para o teste de absorção em óleo encontra-se na Tabela 6. Valores menores de absorção em óleo (AO), resultam em empacotamento mais densos. O valor da AO varia segundo o tamanho, natureza e estrutura dos pigmentos utilizados. Quanto menor o tamanho da partícula, maior será sua área superficial. Assim, o caulim apresenta um valor alto para empacotamento, ou seja, apresenta-se com uma granulometria menor. Entende-se que, devido à área por unidade de massa ser maior, maior será a quantidade de óleo necessária para umectá-lo. Ao passo que, o alumínio por possuir uma granulometria maior, consequentemente tem um valor de AO menor.

Contudo, é importante salientar que, apesar do teste de absorção em óleo ser uma prática comum na indústria, trata-se de um método manual, bastante subjetivo, o que pode ocasionar pequenas variações no resultado final.

Tabela 6: Resultado do Teste de Absorção em Óleo - ASTM D 281-84

Pigmento	Densidade (g/cm³)	Absorção	CPVC
Caulim	0,25	26,4	0,93
Óxido de Titânio	0,79	23	0,86
Alumínio	0,57	17,9	0,87

4.4. Rugosidade da superfície jateada

A rugosidade obtida com o jateamento ao metal branco foi medida com o auxílio de um rugosímetro analógico Mitutoyo 0-1000 µm, resolução 1 µm Norma ABNT NBR 15488 com certificado de calibração válido (Figura 27).

Figura 27:Ensaio de rugosidade com rugosímetro analógico.

As medições feitas apresentaram uma média de 100 ± 5µm. Este valor proporciona uma condição ideal de rugosidade de acordo com o tamanho do pigmento de alumínio obtido na moagem, pois assim, espera-se que o mesmo penetre nos vazios oriundos do processo de jateamento, fornecendo então a devida proteção ao substrato. Logo após o jateamento os

substratos foram pintados para evitar que ocorresse o processo de oxidação, pois o tempo entre o jateamento e pintura não pode exceder 4 horas.

4.5. Análise Termogravimétrica

As análises térmicas das tintas e resina epóxi (base da tinta sem pigmento) foram feitas utilizando-se o equipamento SHIMADZU TGA-50, cadinho de platina, atmosfera de nitrogênio analítico em fluxo de 50cm³/min com taxa de aquecimento de 10°C/min a partir da temperatura ambiente até atingir o patamar de 900°C. As Figuras 28 e 29 apresentam, respectivamente, as curvas termogravimétricas (TG) e as derivadas primeiras das correspondentes curvas termogravimétricas (DTG) obtidas para todas as condições de obtenção do pigmento e também, para efeito de comparação, a resina epóxi curada.

Figura 28: Curvas Termogravimétricas

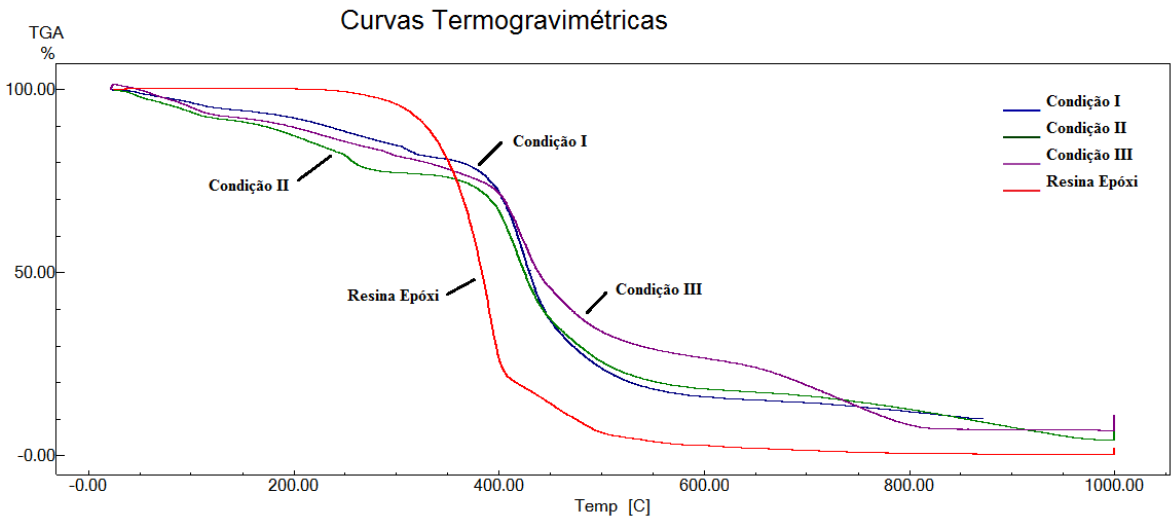
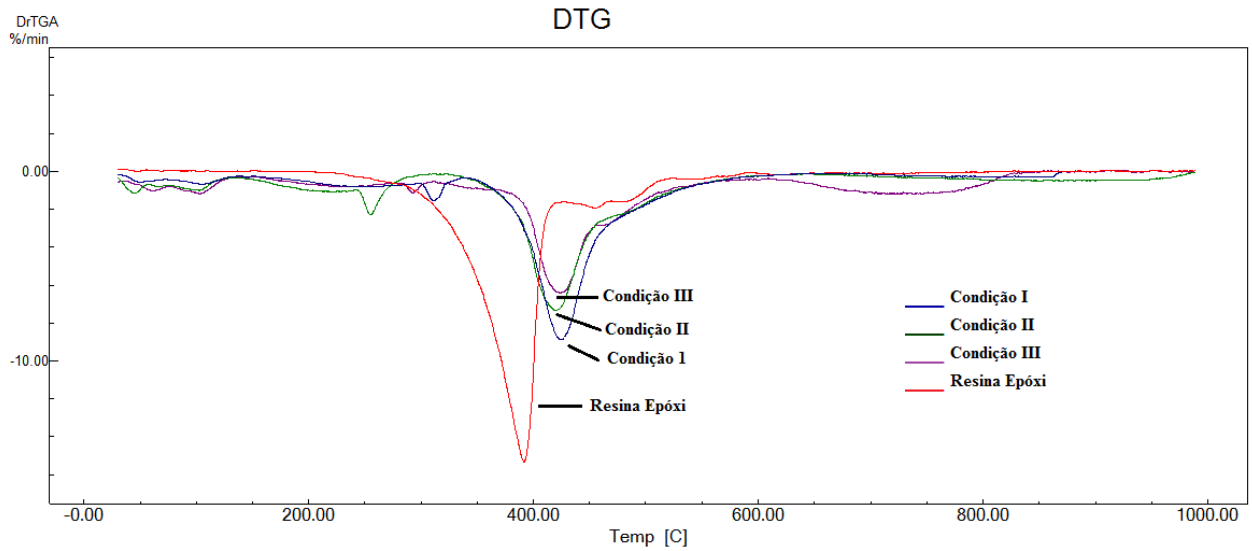


Figura 29: Curvas DTG



A velocidade de aquecimento, o tipo de atmosfera existente (presença ou ausência de ar) e a natureza de aditivos incorporados ao polímero influenciam o mecanismo de degradação térmica do mesmo, portanto, influencia sua resistência ao calor (JUNIOR, 2009).

A degradação da resina ocorre a aproximadamente 400°C com grande perda de massa. A adição do pigmento de alumínio confere uma maior resistência a termo degradação. Observa-se que a degradação das tintas é muito semelhante, uma vez que os picos com os eventos onde ocorrem a perda de massa estão bastante próximos, e, em alguns pontos ocorre inclusive uma interpolação das curvas. A degradação das tintas ocorre a uma temperatura próxima a 430°C. Contudo é interessante pontuar que, a Condição III obteve uma menor perda de massa na temperatura de 430°C, isso pode ser explicado, pois nessa condição o alumínio apresentou uma recuperação da morfologia *flake* e esta aumenta a superfície de contato entre o pigmento e a resina, reduzindo a velocidade de degradação da mesma.

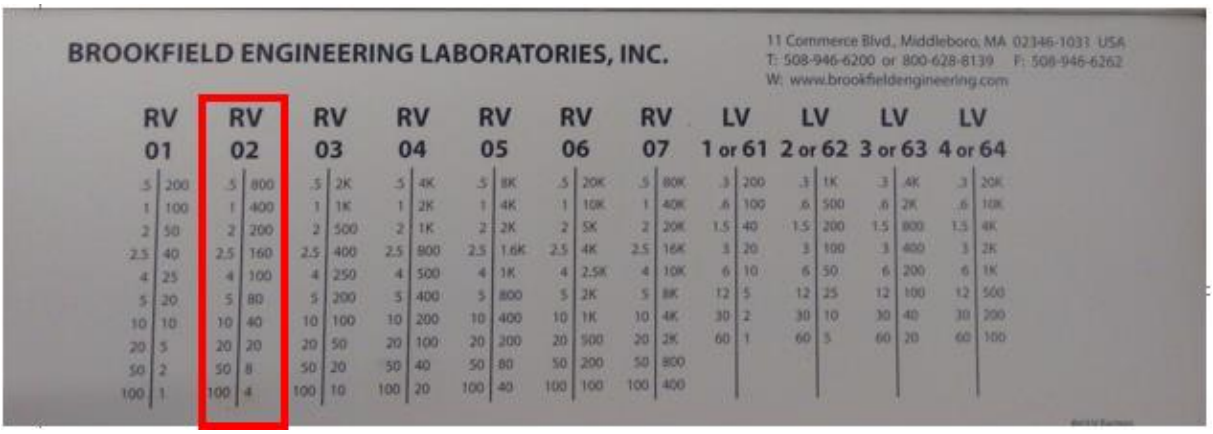
4.6. Viscosidade

Para o ensaio de viscosidade no viscosímetro Brookfield foi feito o teste com a mesma haste para diferentes rotações. Os valores de viscosidade apresentados na Tabela 7 corresponde a multiplicação da escala e respectivo fator para cada velocidade adotada. A escala e o fator é indicada pelo fabricante (Figura 30). A média de 560 Cp é um excelente resultado, pois é similar àqueles encontrados comercialmente em tintas com base epóxi. A viscosidade determina o tipo de aplicação que deve ser feito, em geral, a viscosidade de uma tinta não deve ser muito alta pois isso facilita o manuseio da mesma, mas alta o suficiente para evitar seu escorrimento durante a aplicação. As forças, devido à viscosidade da tinta, gera uma resistência ao fluxo, e quando balanceadas de forma apropriada com a tensão superficial, ajudam a promover o desenvolvimento de um filme de excelente qualidade.

Tabela 7: Resultado viscosidade Brookfield

Velocidade (rpm)	Escala	Fator	Viscosidade (Cp)
5	7	80	560
10	14	40	560
20	28	20	560
50	71	8	568

Figura 30: Tabela de conversão viscosímetro Brookfield

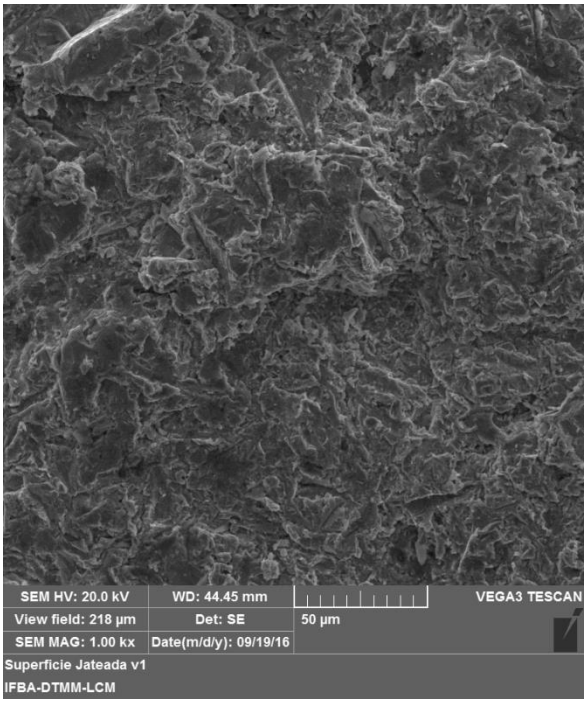


Para o ensaio de viscosidade no copo Ford obteve-se uma média de 64 segundos para o escoamento da tinta. O resultado não pode ser comparado com valores comerciais pois os fabricantes não disponibilizam os valores da viscosidade das tintas em segundos. O ensaio foi realizado a título de enriquecimento para o trabalho.

4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura – Substrato

As imagens a seguir apresentam a superfície do substrato após a aplicação da tinta. Para cada condição de moagem foi feita pintura no substrato com preparação superficial de jateamento e lixamento manual (identificadas como superfície não jateada) para efeito de comparação. Para que houvesse uma melhor condução dos elétrons, as amostras foram recobertas com partículas de ouro com o emprego de uma metalizadora. A imagem da Figura 31 apresenta o aspecto da rugosidade obtida com ensaio no substrato sem revestimento.

Figura 31: Substrato jateado ao metal branco sem revestimento.



A Figura 31 revela estrutura típica de um substrato submetido ao processo de jateamento, uma superfície com rugosidade semelhante em quase toda sua extensão.

Figura 32: MEV substrato jateado com revestimento sob Condição I

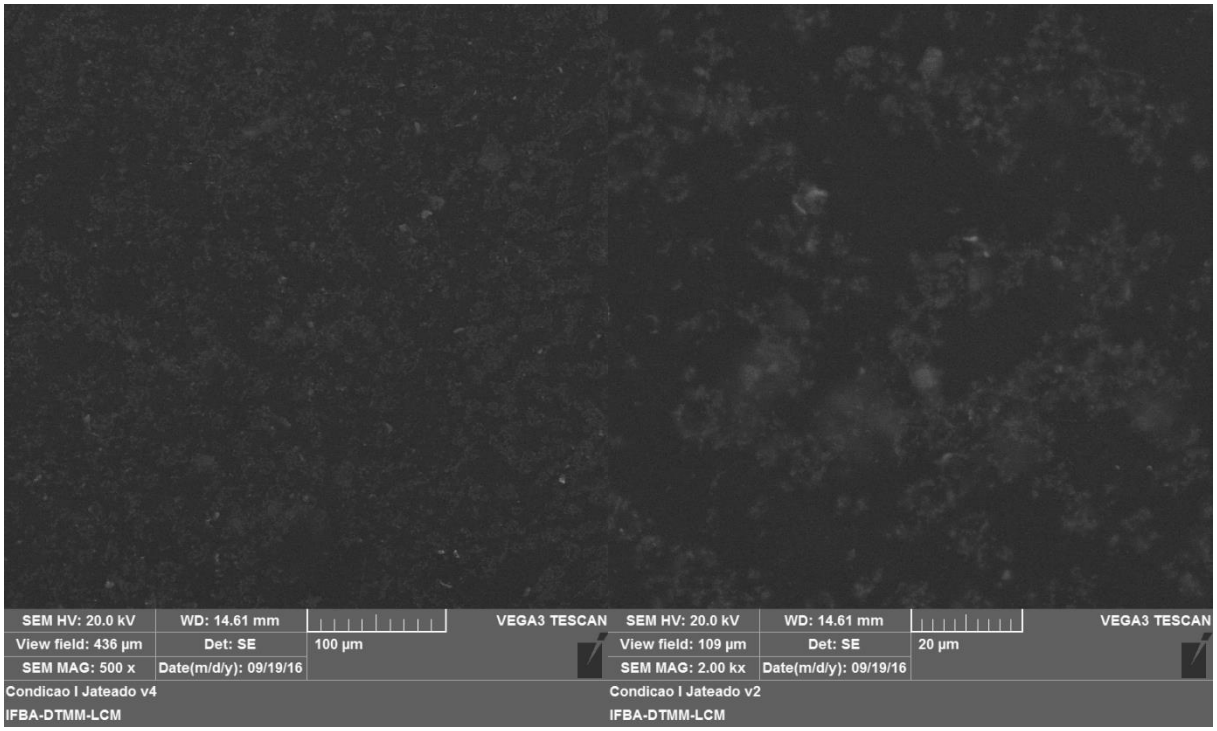


Figura 33: MEV substrato não jateado com revestimento sob Condição I

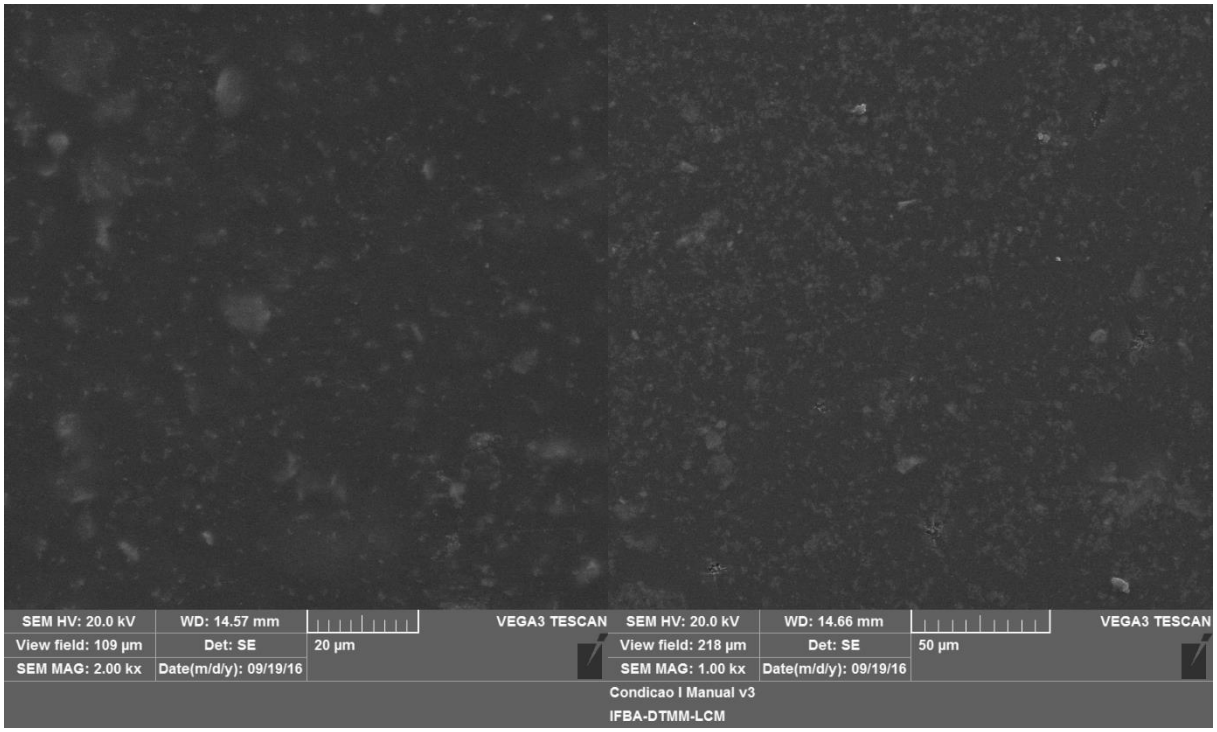


Figura 34: MEV substrato jateado com revestimento sob Condição II

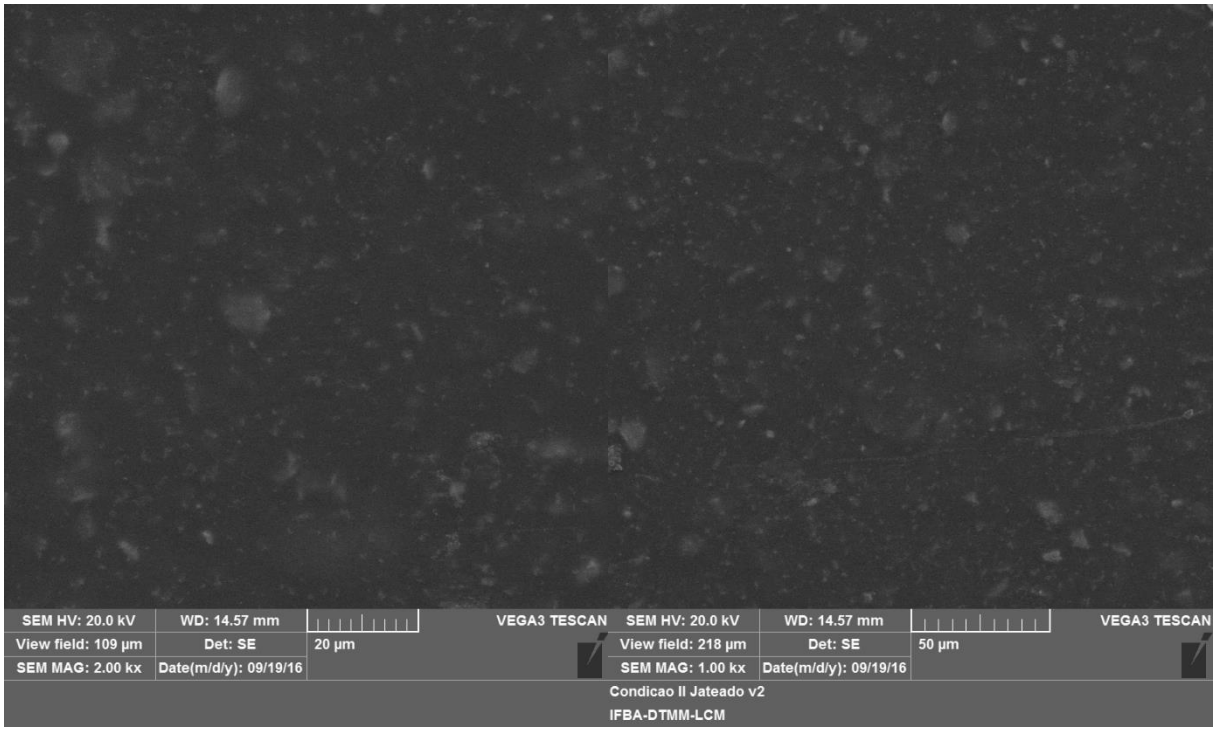


Figura 35: MEV substrato não jateado com revestimento sob Condição II

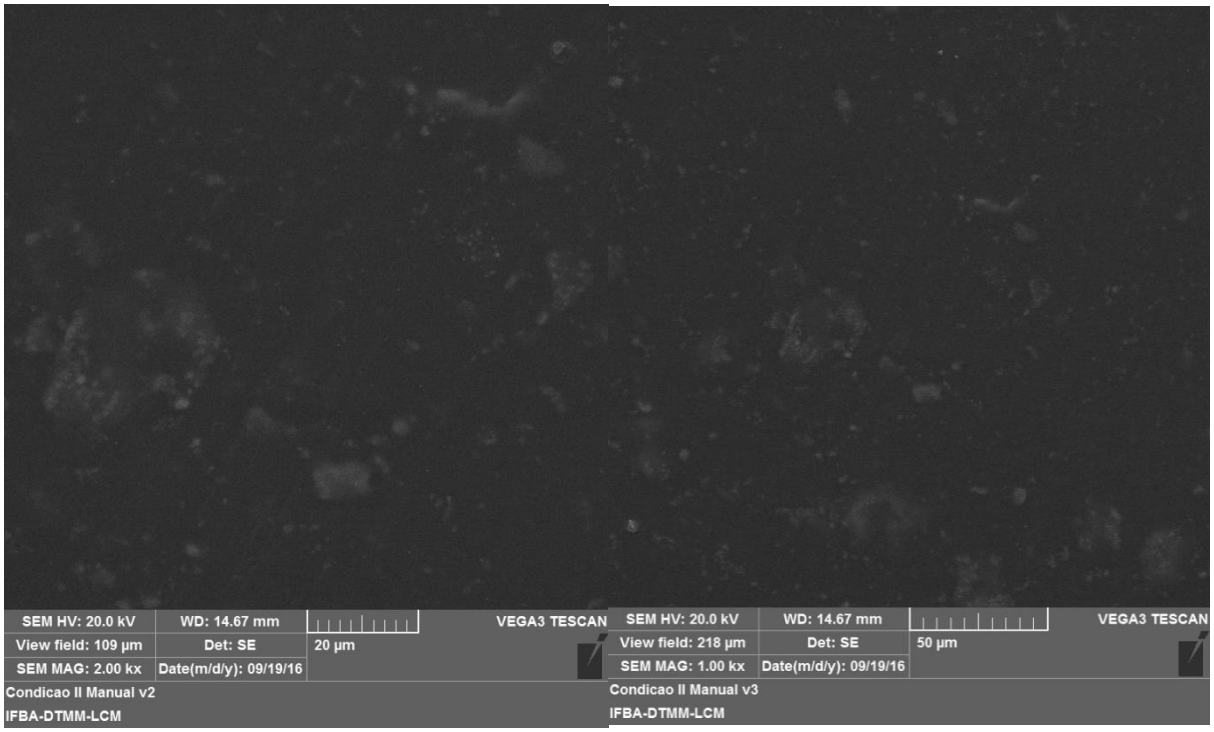


Figura 36: MEV substrato jateado com revestimento sob Condição III

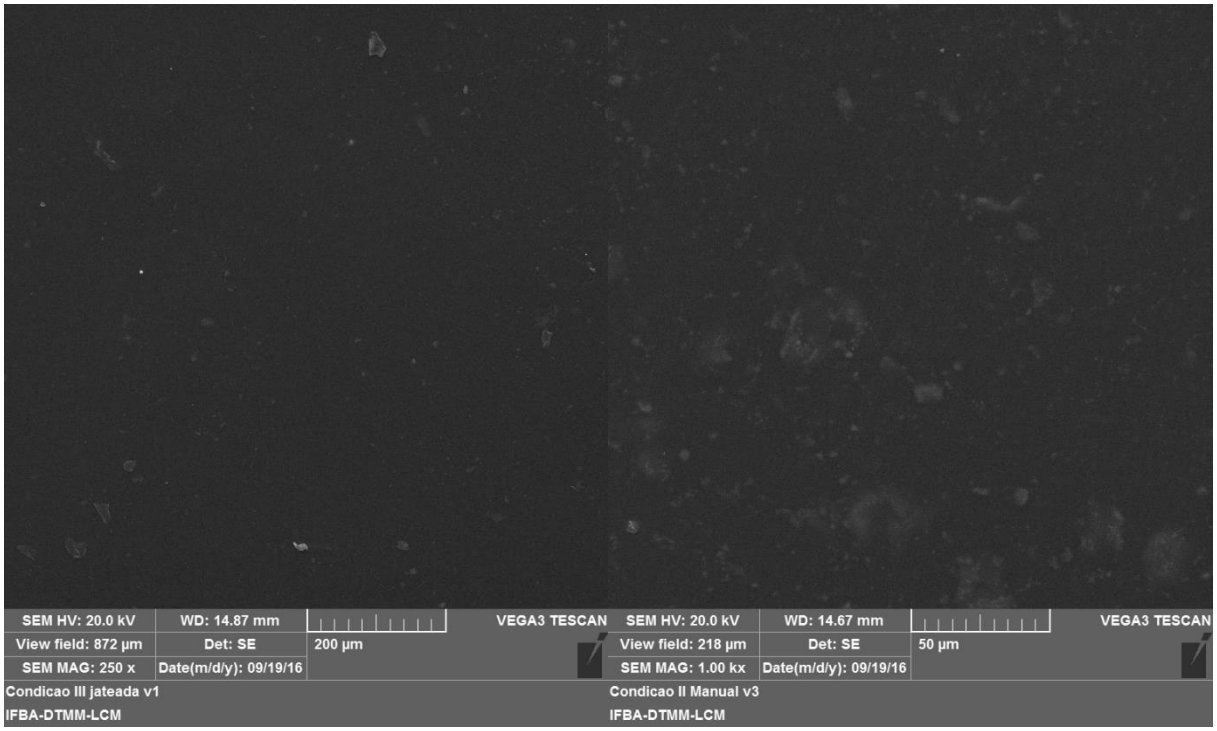
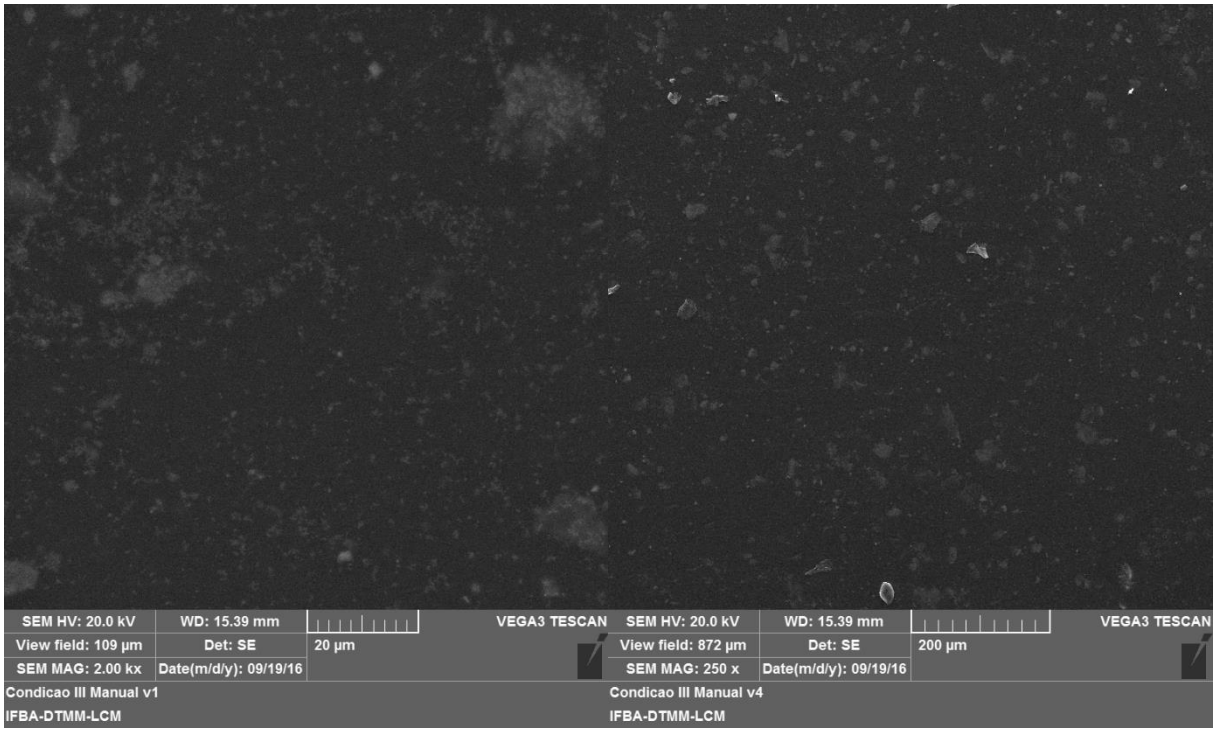


Figura 37: MEV substrato não jateado com revestimento sob Condição III



Comparando-se as imagens das amostras com as diferentes condições de obtenção de pigmento e preparação superficial pode-se observar que houve modificações significativas para cada parâmetro. As superfícies jateadas, independentemente do parâmetro utilizado para obtenção do pigmento de alumínio, apresentam superfícies mais regulares, com melhor dispersão e acomodação dos pigmentos. Os revestimentos com superfície jateada apresentam menos grânulos na superfície.

Observa-se na Figura 34 que esta condição apresentou grânulos de pigmentos menos recobertos pela resina quando comparada ás outras imagens. Este tipo de condição não é interessante pois os pigmentos que se encontram na parte mais externa da película são os primeiros a serem removidos durante ataque corrosivo, além disso, quando exposto a intempéries, esta condição pode levar a formação de poros com dimensões significativas, uma vez que o pigmento encontra-se aglomerado na resina. O mesmo pode-se inferir sobre a Condição III com superfície não jateada.

A Condição III, a qual foi considerada anteriormente como melhor resultado para a morfologia do pigmento, apresentou excelentes resultados também para as análises do revestimento obtido a partir desta condição com a superfície jateada. Os filmes pigmentados com esta condição apresentam uma película mais lisa, homogênea e com melhor integridade estrutural, e uma menor formação de poros na película. A Condição I, no geral, também apresentou bons resultados com boa aparência do filme e relativa homogeneidade na dispersão dos pigmentos.

4.8. Brilho especular

Apresenta-se na Tabela 8 as médias e respectivo desvio-padrão dos valores obtidos com o ensaio de brilho das amostras jateadas e não jateadas com as três condições de fabricação da tinta. O teste foi realizado em quatro regiões de cada corpo de prova com dimensões 80x90mm.

Tabela 8: Resultado do brilho especular obtido para todas as condições em UB (Unidade de Brilho)

	Jateada	Não jateado
Condição I	67,7 ± 6	119,9 ± 15
Condição II	83,8 ± 7	98,5 ± 16
Condição III	57,2 ± 2	67 ± 0,78

As medidas de brilho à 60° são expressas em unidades de brilho (UB), em uma escala de 0 a 1000, onde 1000 corresponde ao brilho máximo, refletido por um espelho perfeito (reflete 100% da luz incidente) e 0 corresponde à ausência de brilho, ou um corpo que nada reflete (reflete 0% da luz incidente).

As superfícies não jateadas, apesar da alta dispersão dos valores, apresentam maior brilho. O processo de jateamento conferiu á superfície do substrato um aspecto fosco, o que pode ter interferido nos resultados apresentados.

Considerando que, comercialmente, as tintas epóxi tem valores de brilho acima de 60 a 70UB, em sua maioria, os valores obtidos nos experimentos são satisfatórios, com exceção da Condição III não jateada que apresentou um valor um pouco menor. É importante mencionar o fato de que não há um valor ótimo para o brilho, pois quem vai decidir se o produto serve para suas aplicações são os consumidores finais, os quais podem ter os mais variados gostos.

4.9. Medida de espessura de película seca e úmida

As Tabelas 9 e 10 apresentam, respectivamente, os valores das medidas de película úmida e seca para a deposição de uma camada de tinta.

Tabela 9: Resultado medidas de película úmida (μm)

	Jateada	Não Jateado
Condição I	114,5	152
Condição II	76	102
Condição III	152,5	127

Tabela 10: Resultado medidas de película seca (μm)

	Jateada	Não Jateado
Condição I	36,9	40,9
Condição II	32,3	36
Condição III	47,5	39,4

Um valor de medida ideal de espessura úmida para a deposição de apenas uma camada de tinta situa-se na faixa de 127μm condições empregadas e escala do medidor utilizado. Para os corpos de prova submetidos ao jateamento, esse valor poderia ser um pouco maior, uma vez que a rugosidade obtida estava na faixa de 100μm e após aplicação da tinta era previsto o aumento desse valor devido á deposição do filme. Comparando os resultados de medida de película úmida e seca tem-se que houve, em média, uma diminuição de um pouco menos de 30% da espessura do filme após secagem. A diminuição na película é devido a evaporação dos solventes que ocorre imediatamente após a aplicação da tinta. Este resultado mostra que o teor de solventes utilizado ainda não é o ideal, mas os valores estão próximos das tintas comercialmente utilizadas.

O comportamento de uma boa aderência depende dentre outros fatores, da taxa de evaporação do solvente. Por fim no processo de secagem, independente do tipo, física ou química, o solvente deve além de evaporar completamente da camada aplicada, ou sair do sistema, depois de ter solubilizado a resina de tal forma com que as cadeias poliméricas se entrelacem formando uma camada homogênea, uniforme e durável (MARTINS).

Os valores para a condição I e III não destoaram significativamente do que foi previsto. O tamanho da espessura do filme aumenta com a quantidade de cargas e pigmentos na formulação, quanto maior a porcentagem destes, maior será a espessura do filme. Para as condições impostas no presente trabalho, o que pode mudar o valor das espessuras obtidas são as técnicas de preparação superficial, com e sem jateamento, á primeira condição deve implicar em um menor tamanho de espessura enquanto a outra condição vai conferir uma maior medida na película

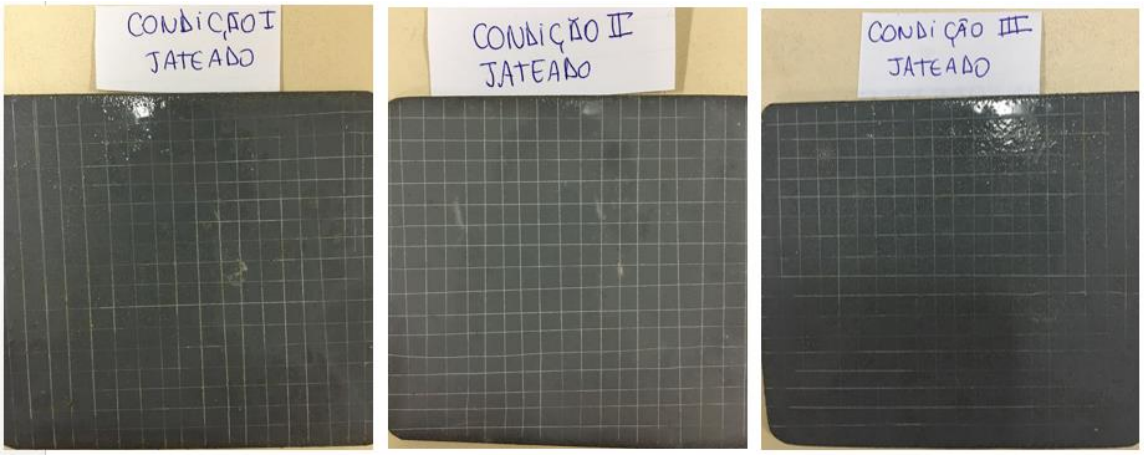
A condição II, talvez devido ao fato do pigmento ter um tamanho reduzido e característica nodular implicou em um menor valor na medida da película úmida. A consequência do tamanho e forma do pigmento pode ter diminuído o empacotamento do ligante no mesmo. A espessura da película depende do teor de solventes, ou seja, de acordo com o volume de sólidos.

4.10. Resistência a imersão em água destilada

Com o objetivo de estudar o comportamento do substrato recoberto com a tinta em ambiente com umidade elevada, foi conduzido ensaio de resistência á imersão em água destilada. As placas pintadas sofreram cortes longitudinais com distâncias de 0,5 mm de largura na película até atingir o substrato metálico e em seguida foram emergidas em água destilada á temperatura ambiente por 24 horas. Decorrido esse intervalo de tempo, as amostras foram visualmente avaliadas quanto às alterações como aparecimento e progressão da corrosão sob a película, diminuição da aderência da tinta e formação de bolhas na região adjacente ao corte intencionalmente provocado.

Figura 38:Resultado ensaio de imersão em água destilada substrato com preparação superficial manual

Figura 39: Resultado ensaio de imersão em água destilada substrato jateado



Na Figura 38 foram destacadas as regiões com maior grau de corrosão. A inspeção visual das amostras permite observar que, para a preparação superficial com lixamento manual, a Condição I no que diz respeito a progressão da corrosão obteve um resultado significativamente melhor. Para esta condição foi mantida a integridade da película. Mesmo com a formação de bolhas, não foi verificado corrosão sob a película nas áreas empoladas. Os substratos pintados sob as Condições I e II apresentaram processo corrosivo nas regiões próximas ao risco. Para a Condição III, além do processo corrosivo, o grau de empolamento foi visualmente maior do que nas outras amostras. A diferença entre os substratos reside somente no parâmetro de moagem do pigmento de alumínio, deste modo, atribui-se á melhor performance da Condição I á morfologia e tamanho do pó obtido. Contudo os resultados dos ensaios realizados mostraram um bom desempenho para os substratos com a tinta elaborada sob a Condição III, uma possível justificativa para o seu menor desempenho no ensaio de imersão em água destilada reside no método de pintura, este, por ser manual e com a utilização de um rolo, esteve propício a uma margem alta para falhas, sendo esta portanto uma possível justificativa para o resultado fora de conformidade.

Na Figura 39 apresenta-se os resultados do ensaio de imersão para os substratos sujeitados ao processo de preparação superficial por jateamento. Ao comparar os resultados apresentados nas Figuras 38 e 39, é possível observar que houve uma melhor integridade do filme para as amostras com maior rugosidade. A rugosidade do substrato teve expressiva influência nos resultados dos ensaios de imersão em água. O perfil de rugosidade demasiadamente menor, como é o caso da preparação com lixamento manual, não promoveu uma boa aderência dos pigmentos no revestimento. Os cortes realizados na película também influenciam os resultados, pois filmes de tinta com menor rugosidade apresentam superfície com menor atrito e mais deslizante, deste modo ao induzir um risco na mesma o revestimento não é tão danificado. Contudo, não há relação estabelecida entre o tempo de exposição e o tempo de vida útil real da pintura, entretanto, estes ensaios servem como indicativo na comparação do desempenho dos materiais sob as diferentes condições impostas.

Capítulo III

5.1 Conclusões

Diante do que foi exposto neste trabalho pode-se concluir que os parâmetros utilizados para a obtenção do alumínio em pó a partir de sucatas influencia significativamente no desempenho deste como pigmento da tinta formulada, pois a morfologia e tamanho do pó obtido está diretamente ligado a esses parâmetros. No geral a Condição III, ou seja, aquela que partiu da condição inicial com moagem das latas a 1200 rpm por 2horas e na sequência moagem a 500 rpm por 60 minutos e depois a 300 rpm por 60 minutos, proporcionou melhores resultados nos ensaios.

O comportamento das tintas frente aos ensaios tem relação direta também com a preparação superficial, uma vez que os substratos submetidos ao processo de jateamento apresentaram melhores resultados, como apresentado no ensaio de imersão em água destilada. As superfícies jateadas, independentemente do parâmetro utilizado para obtenção do pigmento de alumínio, apresentam superfícies mais regulares, com melhor dispersão e acomodação dos pigmentos, apresentando menos grânulos na superfície do substrato, deste modo, os filmes pigmentados com esta condição apresentaram uma película mais lisa, homogênea e com melhor integridade estrutural.

Contudo, apesar da Condição III ter apresentado melhores resultado na maioria dos ensaios, com relação ao ensaio de imersão em água destilada, os substratos sob essa condição e com preparação superficial manual, apresentaram menor resistência á umidade. Neste ponto, foi possível concluir que o método de pintura do substrato corroborou significativamente para o baixo desempenho do substrato neste ensaio.

Os resultados dos ensaios de viscosidade e medida de brilho realizados demonstraram que a tinta formulada apresenta características típicas das tintas obtidas comercialmente. Os resultados das medidas de película úmida e seca forneceram um importante dado quanto á formulação. A diminuição na espessura da película após a secagem revelou que o teor de solventes e também o volume de sólidos utilizados na formulação não é o ideal, apesar de não destoaram muito dos valores praticados na indústria. As análises das propriedades térmica através da temogravimetria (TG) revelaram que o pigmento de alumínio conferiu ao ligante, resina, uma maior resistência a termo degradação. A tinta fabricada sob a Condição III de

obtenção do pigmento apresentou melhores resultados por aumentar a superfície de contato entre o pigmento e a resina devido á sua morfologia.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para continuação do trabalho sugere-se a caracterização do revestimento a partir de ensaios de resistência á corrosão com monitoramento como ensaios em câmara de névoa salina e ensaio de campo com exposição dos corpos de prova a diferentes atmosferas. Reajuste na formulação com modificação do volume de sólidos e solvente. A continuação do estudo de tempos e velocidades de moagem para melhorar a morfologia e verificar a influência no retardamento á chama, com adição de outros elementos ao pigmento. Ainda sobre o estudo da morfologia do pigmento, pode-se substituir a jarra em aço inoxidável do moinho de alta energia por jarra de polietileno de alta densidade, este é um excelente meio de moagem para obtenção do *flake*. Em adição, como trabalho futuro, pretende-se estudar o efeito da adição do pigmento de alumínio reciclado obtido por moagem de alta energia em tintas epóxi comercial.

Capítulo V

6 Bibliografia

ABREU, M.M.S.P. Estudo da influência das propriedades de diferentes cargas minerais no poder de cobertura de um filme de tinta. Dissertação (Mestrado). 2008, 120f. Lorena: Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.

ANGHINETTI, I.C.B. Tintas suas Propriedades e Aplicações Imobiliárias. Monografia, 2012, 62 f. Belo Horizonte/MG: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais.

ARAÚJO, A.P. Estudo comparativo do desempenho anticorrosivo de tintas epóxi com pigmentos a base de molibdatos e fosfatos. Dissertação (Mestrado). 2005, 107f. Fortaleza/CE: Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará.

BOERY, M.N.O. Obtenção controlada das nanopartículas e das fases cristalinas do dióxido de titânio. Dissertação (Mestrado). 2011,73 f. Campinas/SP: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

CARRANQUINHA, A.C.G. Determinação dos teores de cargas e pigmentos, de ligante e de dióxido de titânio. Dissertação (Mestrado). 2011, 151 f. Lisboa: Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

CASTRO, C.D. Estudo da influência das propriedades de diferentes cargas minerais no poder de cobertura de um filme de tinta. Dissertação (Doutorado). 2009, 157f. Porto Alegre/RS: Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

DEGEO–MEV. Disponível em http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm acesso dia 20 de agosto 2016.

DOTTO, J.M. ‘’Ataque por íons cloreto custa R$ 800 milhões por ano ao Brasil.’’ SANTOS,A. Disponível em http://www.cimentoitambe.com.br/ataques-por-ions-de-cloreto-custa-r-800-milhoes-por-ano-ao-brasil/ Acesso dia 25 de Agosto de 2016.

DUPONT. Titanium Dioxides for Coating. 2007. 28p.

FAZENDA, J. M. R. Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**.** 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005. 1043 p.

FERNANDES, F.I.A. Estudo de tintas epóxis á base d’água utilizando pigmentos anticorrosivos atóxicos. Dissertação (Mestrado). 2008, 89f. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará.

FRANÇA, C.R.S. Optimização da utilização de TiO_2. Dissertação (Mestrado). 2010, 59f. Porto: Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

GIL, S.F.A.P. Criação de uma base de dados destinada à formulação automática de cores para uma tinta de fachadas, aquosa e de formulação genérica, com uma gama nova de pastas corantes de base aquosa. Dissertação (Mestrado). 2013, 102f. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

GNECCO, C; MARIANO, R; FERNANDES, F; Tratamento de Superfície e Pintura, Rio de janeiro: Instituto Brasileiro de Siderurgia, Centro Brasileiro da Construção em Aço, 2003.

HOLMBERG, K. et al. Surface modification for aluminium pigment inhibition. Advances in colloid and interface science. Göteborg, Sweden. 128-130. p 121-134. 2006.

JUNIOR, R.P.O. Propriedades térmicas e desempenho de uma tinta a base de resina epóxi – siloxano na proteção contra a corrosão de aço carbono com diferentes retardantes de chama. Dissertação (Mestrado). 2009, 141f. São José dos Campos/SP: Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

LEITINHO, J.L. Estabilidade térmica de tintas epoxídicas em presença de pigmentos anticorrosivos. 2005, 85f. Fortaleza: Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará.

LIU, X.H; DING, X.Z. Grain growth enhanced by anatase-to-rutile transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders. Journal of alloys ans compounds. Sanghai. 248. p 143-145. 1997.

LOPES, A.L.S. Avaliação de uma gama comercial de pigmentos anticorrosivos num sistema de pintura a selecionar. Dissertação (Mestrado). 2009, 187f. Lisboa: Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade nova de Lisboa.

MATSUMOTO, N.M. Planejamento e otimização de material polimérico (tintas). Dissertação (Mestrado). 1997, 108f. Campinas/SP: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

MEDEIROS, V.M.M Utilização da espectroscopia Raman para monitorar a cura de tintas epóxi aplicadas em tanques de armazenamento de petróleo. Dissertação (Mestrado). 2009, 99f. São Cristovão/SE: Universidade Federal de Sergipe.

MELO, E.P.G. Resistência á riscagem de tintas, particularmente em cores fortes. Dissertação (Mestrado). 2008, 95 f. Faculdade de Engenharia do Porto, Universidade do Porto.

NUNES, C.S.S. Obtenção de tintas e vernizes com vista á promoção da sustentabilidade ambiental e sua possível certificação. Dissertação (Mestrado). 2014, 180f. Portugal: Escola superior de Tecnologia e gestão de Viseu, Instituto Politécnico de Viseu.

PEREIRA, J.M.F. Desenvolvimento de um primário epóxi rico em zinco de base aquosa. Dissertação (Mestrado). 2011, 53f. Porto: Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

SEERIG, R. Estudo da influência de cargas minerais utilizadas em tintas imobiliárias. Monografia, 2013,43 f. Porto Alegre/RS: Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SVOBODA, M; MLEZIVA, J. Properties of coatings determined by anticorrosive pigments. Progress in Organic Coatings. Checoslováquia. 12. P 251-297. 1984.

VEJA, J,M,V. Mecanismos de protección anticorrosiva del alumínio mediante recubrimientos de pintura formulados com pigmentos de intercambio iónico. Dissertação (Doutorado). 2011. 280 f. Madrid: Faculdade de Ciências Quimicas. Universidad Complutense de Madrid.

VICENTE, P.L.B. Desenvolvimento e caracterização de um primário anticorrosivo para metais. Dissertação (Mestrado). 2014, 88f. Porto: Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Apendice A

CÁLCULO DO PVC E DA RELAÇÃO PVC/CPVC.

Sabendo que:

$$\text{PVC} = \left(\frac{V_p}{V_p + V_v}\right) \text{x}100$$

Onde:

PVC = Concentração Volumétrica de Pigmentos;

V_P = Volume de pigmentos sólidos (pigmentos e cargas);

V_V = Volume de Veículo Sólido

$$CPVC = \frac{1}{\left(1 + \frac{\overline{OA}\, x\, \rho}{93{,}5}\right)}$$

Onde:

CPVC = Concentração Volumétrica de Pigmentos Crítica;

OA = Absorção em óleo (g de óleo de linhaça / 100g de pigmentos ou carga);

ρ = Densidade dos pigmentos ou cargas;

Cálculo do CPVC para os pigmentos e carga utilizada:

<u>Alumínio:</u>

$$\text{CPVC} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\overline{\text{OA}}\, \text{x}\, \rho}{93{,}5}\right)}$$

$$\text{CPVC} = \frac{1}{\left(1 + \frac{23\ \text{x}\ 057}{93{,}5}\right)}$$

CPVC = 0,877

Óxido de Titânio:

$$\mathrm{CPVC} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\overline{\mathrm{OA}}\ \mathrm{x}\ \rho}{93{,}5}\right)}$$

$$\mathrm{CPVC} = \frac{1}{\left(1 + \frac{17{,}9\mathrm{x}\ 0{,}79}{93{,}5}\right)}$$

CPVC = 0,868

Caulim:

$$\mathrm{CPVC} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\overline{\mathrm{OA}}\ \mathrm{x}\ \rho}{93{,}5}\right)}$$

$$\mathrm{CPVC} = \frac{1}{\left(1 + \frac{26{,}4\ \mathrm{x}\ 0{,}25}{93{,}5}\right)}$$

CPVC = 0,934

CÁLCULO DO VOLUME DE VEÍCULO SÓLIDO:

Teor de Sólidos da Resina Epóxi: 75% em peso

Densidade da Resina: 1,14 g/cm3

$$\mathrm{V_v} = \frac{0{,}75\mathrm{x}74}{1{,}14}$$
$$\mathrm{V_v} = 48{,}68\mathrm{cm}^3$$

CÁLCULO DO PVC DA TINTA

$$\mathrm{PVC} = \left(\frac{\mathrm{V_P}}{\mathrm{V_p} + \mathrm{V_v}}\right)\mathrm{X}100$$

$$\mathrm{PVC} = \left[\frac{(12 + 24{,}81 + 42{,}10)}{(12 + 24{,}81 + 42{,}10) + 48{,}68}\right]$$

PVC = 0,618

CÁLCULO DO CPVC DA TINTA:

Tem-se que calcular a média dos valores do CPVC dos sólidos

$$\mathrm{CPVC}_{\mathrm{médio}} = \frac{0{,}877 + 0{,}868 + 0{,}934}{3}$$

$$\mathrm{CPVC}_{\mathrm{médio}} = 0{,}89$$

CÁLCULO DA RELAÇÃO PVC/CPVC

$$R = \frac{PVC}{CPVC}$$

$$R = 0{,}69$$